CHIMIA ANALITICĂ

P. G. Jeffery

METODE CHIMICE DE ANALIZĂ A ROCILOR

Editura tehnică


CHIMIA ANALITICĂ


CHIMIA ANALITICĂ

P. G. Jeffery

METODE CHIMICE DE ANALIZĂ A ROCILOR

Ediţia a doua revizuită şi adăugită, 1978

Traducere din limba engleză de
IOAN CISMAŞ



Editura tehnică
Bucureşti, 1983

P. G. JEFFERY

CHEMICAL METHODS OF ROCK ANALYSIS

Second edition with corrections and additions
Pergamon Press

Oxford — New York — Toronto — Sydney — Paris — Frankfurt

PREFAȚA LA EDIȚIA A DOUA

Unele dintre metodele mai vechi de analiză a rocilor prezentate în prima ediție a acestei cărți — cum este metoda de determinare a metalelor alcaline a lui J. Lawrence Smith — sînt atît de rar utilizate încît nu mai este cazul să fie prezentate în ediția de față. Materialul nou care s-a adăugat la majoritatea capitolelor se bazează, aproape în totalitate, pe lucrări recente în care s-au aplicat metode bine verificate în practică. Printre acestea se numără spectroscopia de absorbție atomică, pe care autorul continuă să o considere ca o „metodă chimică". Metodele pur instrumentale, de exemplu microanaliza cu sondă electronică, s-au dezvoltat mult de la publicarea primei ediții, dar ele nu fac obiectul acestei lucrări.

Autorul a primit cu recunoștință recomandările și ajutorul care i s-au dat la pregătirea acestei ediții. Îmbunătățirile care au fost operate în text au la bază criticile constructive pe care le-a primit de la apariția primei ediții.

Stevenage, 1973.

MULŢUMIRI

Această carte a fost iniţial proiectată pentru a fi publicată în 1956. Îndelungata perioadă de gestaţie se datorează exclusiv încercărilor autorului, în parte nereuşite, de a face faţă avalanşei de lucrări (articole) originale care au apărut în acest domeniu de la acea dată, precum şi dificultăţilor de a face o selectare adecvată a materialelor din ele. Faptul că ea a fost elaborată în cele din urmă se datorează sprijinului şi încurajărilor pe care autorul le-a primit de la colaboratorii săi din cîteva laboratoare. În mod special autorul aduce mulţumiri următorilor: G. B. Pollock de la *Geological Survey of Uganda,* G. A. Sergeant şi A. D. Wilson de la *The Laboratory of the Government Chemist,* D. J. Ellis, D. R. Hervett şi Miss J. Richardson de la *Warren Spring Laboratory* şi, cu deosebire, lui G. R. E. C. Gregory, tot de la *Warren Spring Laboratory,* care a citit şi a făcut observaţii asupra manuscrisului la terminarea elaborării lui.

Mulţumirile autorului se adresează, de asemenea directorului de la *Warren Spring Laboratory* şi *Ministerului Tehnologiei* pentru permisiunea de a publica această carte, precum şi diferiţilor autori şi editori pentru permisiunea de a reproduce materiale publicate de ei.

Stevenage 1968.

CUPRINS

1. COMPOZIȚIA ROCILOR

Încă din timpuri vechi, omul a fost preocupat de cunoașterea originii și compoziției Pămîntului, de marea varietate de roci și minerale din care acesta este alcătuit. Pentru mulți dintre chimiștii eminenți ai secolelor XVIII și XIX, mineralele neobișnuite au constituit semne de întrebare care au dus la identificarea și, apoi, la separarea elementelor care lipseau din tabelul periodic al elementelor. Pe la sfîrșitul secolului XIX, Berzelius, Lothar Meyer, Lawrence, Smith și alții au pus bazele schemei clasice de analiză a rocilor silicatice, așa cum este cunoscută astăzi, iar la sfîrșitul aceluiași secol au fost propuse și elaborate metode pentru determinarea tuturor elementelor prezente în cantități mai mari. Prin 1920, cînd Washington a publicat ediția a treia a cărții sale *Manual pentru analiza chimică a rocilor* [1], iar Hillebrand a publicat *Analiza rocilor silicatice și carbonatice* [2] (o versiune revizuită și completată a lucrărilor publicate anterior de el), interesul pentru analiza rocilor silicatice s-a extins și asupra elementelor prezente în roci doar în cantități neînsemnate (elemente minore). Astfel, în scurt timp, la lista elementelor componente majore necesare pentru o „analiză completă“ s-au adăugat bariul, zirconiul, sulful și clorul, care puteau fi determinate în greutate prin metode bine puse la punct. Elementele titan, vanadiu și crom au fost recunoscute ca fiind componente esențiale pentru anumiți silicați și au fost elaborate procedee noi pentru determinarea lor.

Acest interes pentru componenții minori ai rocilor silicatice a continuat, aproape fără întrerupere, pînă în zilele noastre, extinzîndu-se pentru elemente cu concentrații tot mai scăzute, în paralel cu punerea la punct a unor metode de precizie din ce în ce mai mare. Ca și în alte aplicații bine definite ale chimiei analitice, capacitatea de a efectua o analiză bună depinde de abilitatea analistului de a face separarea și de a-și controla determinările — prin gravimetrie sau titrimetrie — fără să neglijeze vechea metodă colorimetrică de comparare vizuală a culorilor. Sensibilitatea generală a metodelor fotometrice, precum și îmbunătățirile aduse aparaturii începînd cam din anul 1950 încoace, au dus la o considerabilă extindere a utilizării acestor metode. Mai întîi metodele s-au extins la analiza elementelor componente minore și a microelementelor — cum sînt titaniul, fosforul, și fluorul — dar ulterior și la analiza elementelor prezente în cantități însemnate, cum sînt siliciul, ferul și aluminiul.

1. COMPOZIȚIA ROCILOR

Încă din timpuri vechi, omul a fost preocupat de cunoașterea originii și compoziției Pămîntului, de marea varietate de roci și minerale din care acesta este alcătuit. Pentru mulți dintre chimiștii eminenți ai secolelor XVIII și XIX, mineralele neobișnuite au constituit semne de întrebare care au dus la identificarea și, apoi, la separarea elementelor care lipseau din tabelul periodic al elementelor. Pe la sfîrșitul secolului XIX, Berzelius, Lothar Meyer, Lawrence, Smith și alții au pus bazele schemei clasice de analiză a rocilor silicatice, așa cum este cunoscută astăzi, iar la sfîrșitul aceluiași secol au fost propuse și elaborate metode pentru determinarea tuturor elementelor prezente în cantități mai mari. Prin 1920, cînd Washington a publicat ediția a treia a cărții sale *Manual pentru analiza chimică a rocilor* [1], iar Hillebrand a publicat *Analiza rocilor silicatice și carbonatice* [2] (o versiune revizuită și completată a lucrărilor publicate anterior de el), interesul pentru analiza rocilor silicatice s-a extins și asupra elementelor prezente în roci doar în cantități neînsemnate (elemente minore). Astfel, în scurt timp, la lista elementelor componente majore necesare pentru o „analiză completă" s-au adăugat bariul, zirconiul, sulful și clorul, care puteau fi determinate în greutate prin metode bine puse la punct. Elementele titan, vanadiu și crom au fost recunoscute ca fiind componente esențiale pentru anumiți silicați și au fost elaborate procedee noi pentru determinarea lor.

Acest interes pentru componenții minori ai rocilor silicatice a continuat, aproape fără întrerupere, pînă în zilele noastre, extinzîndu-se pentru elemente cu concentrații tot mai scăzute, în paralel cu punerea la punct a unor metode de precizie din ce în ce mai mare. Ca și în alte aplicații bine definite ale chimiei analitice, capacitatea de a efectua o analiză bună depinde de abilitatea analistului de a face separarea și de a-și controla determinările — prin gravimetrie sau titrimetrie — fără să neglijeze vechea metodă colorimetrică de comparare vizuală a culorilor. Sensibilitatea generală a metodelor fotometrice, precum și îmbunătățirile aduse aparaturii începînd cam din anul 1950 încoace, au dus la o considerabilă extindere a utilizării acestor metode. Mai întîi metodele s-au extins la analiza elementelor componente minore și a microelementelor — cum sînt titaniul, fosforul, și fluorul — dar ulterior și la analiza elementelor prezente în cantități însemnate, cum sînt siliciul, ferul și aluminiul.

Unii analiști și-au îndreptat preocupările spre a pune la punct noi scheme de analiză a rocilor, bazate mai ales pe metodele spectrofotometrice, și pentru determinarea calciului și magneziului prin titrare complexometrică. Aceste scheme sînt discutate mai în detaliu în capitolul 5. Cele mai multe dintre schemele propuse prezintă anumite neajunsuri: unele sînt imperfecte din punct de vedere analitic, altele reclamă serviciile unui analist experimentat și majoritatea, dacă nu chiar toate, sînt prea rigide pentru a putea fi aplicate fără modificare la o gamă largă de roci.

Deși mulți chimiști privesc cu suspiciune schemele de analiză completă a rocilor silicatice prin spectrofotometrie, mulți geologi privesc cu interes perspectiva de a obține ieftin și rapid un mare număr de astfel de analize. Din păcate, acest entuziasm nu este însoțit întotdeauna și de o înțelegere a proceselor chimice (și a erorilor) aferente sau a dificultăților care se întîmpină în efectuarea unor măsurători spectrofotometrice precise. Ușurința cu care se pot obține rezultate identice prin repetarea analizei este considerată, adeseori, ca un indiciu al acurateței determinării. Ceea ce adesea se neglijează este faptul că analizele „rapide“ (uneori aproximative) utile pentru studii comparative, pot să fie folosite ulterior de alți cercetători și atunci să aibă o semnificație egală cu acea obținută din analize efectuate prin metode mai precise.

Introducerea pe scară largă a metodelor spectrofotometrice în analiza rocilor silicatice a fost urmată de utilizarea altor metode instrumentale. Astfel, spectrografia de emisie (cunoscută și sub denumirea de *spectrografie optică*), utilizată anterior mai ales pentru analiza calitativă a mineralelor, a devenit o metodă adițională prețioasă în multe analize de laborator pentru studierea rocilor. În unele cazuri, examinarea calitativă a tuturor rocilor silicatice înainte de efectuarea analizei chimice a devenit o practică curentă. Aceasta servește la identificarea elementelor care prezintă interes și care pot fi determinate ulterior prin alte mijloace. Examinarea calitativă oferă, de asemenea, un indiciu asupra valorilor aproximative la care analistul se poate aștepta. Spectroscopia de emisie corespunde dezideratului geologului de a efectua un număr mare de analize rapide și ieftine, cel puțin pentru componenții minori și pentru microelementele din silicați. Încercările de a folosi pentru analize complete au fost sporadice.

Una dintre cele mai incomode determinări din schema clasică, în cazul analizei complete a rocilor silicatice, este cea a metalelor alcaline, care comportă dificultăți în ceea ce privește procedeul de descompunere și necesită operații ulterioare de separare. De aceea este ușor de înțeles de ce s-a trecut la folosirea pe scară largă a flamfotometriei chiar înainte de a se înțelege și a se defini bine dificultățile legate de folosirea acesteia. În scurt timp, metodele gravimetrice au devenit inutile pentru separarea metalelor alcaline. Determinarea metalelor alcaline mai rare, care anterior se încerca rareori, și care și mai rar dădea rezultate,

a devenit acum posibilă pe baza de rutină. Prin metoda flamfotometrică puteau fi determinate, de asemenea, calciul, stronţiul şi bariul, elemente cu flacără de emisie caracteristică, deşi nu cu aceeaşi uşurinţă ca sodiul şi potasiul, deci cu mai mică încredere din partea analiştilor care dispuneau de alte metode.

În schemele de analiză rapidă a rocilor, determinarea calciului şi magneziului se face, de regulă, prin titrare, procedeul fiind uneori dificil în prezenţa unei cantităţi mari de mangan. O altă metodă care se foloseşte în ultimii ani pentru determinarea calciului şi magneziului, precum şi a manganului şi ferului este *spectroscopia de absorbţie atomică.* Această metodă este deosebit de sensibilă şi pentru alte elemente, între care zinc şi cupru, prezente sub formă de urme în majoritatea rocilor silicatice.

Dificultăţile inerente colectării şi determinării întregii cantităţi de silice prin metoda clasică pot fi evitate folosind o metodă combinată: gravimetrică şi fotometrică [4]. Cea mai mare parte a silicei se recuperează printr-o simplă evaporare cu acid clorhidric, urmată apoi de determinarea prin volatilizarea cu acid fluorhidric prin procedeul uzual. Fracţia minoră care scapă în cursul colectării se determină din filtrat prin metoda fotometrică cu albastru de molibden.

În acest stadiu al desfăşurării analizei rocii, cea mai grea problemă rămînea determinarea aluminiului. În schema clasică de analiză, aluminiul se determină prin diferenţă. O consecinţă a acestui procedeu era aceea că erorile de determinare a aluminiului se reflectau şi asupra altor constituenţi. Metodele directe gravimetrice şi trimetrice de determinare a aluminiului după separarea elementelor care interferă (fer, titan, magneziu, crom, vanadiu, zircon şi eventual fosfor) sînt adeseori dificile şi de aceea se aplică numai în cazuri rare. Metodele spectrofotometrice pentru aluminiu sînt neselective, făcînd necesară şi aplicarea unui procedeu de separare, în timp ce pentru spectroscopia de absorbţie atomică trebuie să se folosească un arzător care degajă temperatură ridicată.

În încheierea acestei introduceri este cazul să amintim de articolul *„Co-operative investigation of the precision and accuracy of chemical, spectrochemical and modal analysis of silicates rocks“*, publicat în Geological Survey Bulletin No 980 din Statele Unite [5] şi în alte cîteva articole ulterioare. Este vorba de o experienţă constînd în distribuirea a două probe de bază — un granit G-1 şi un diabaz W-1 — la un număr de laboratoare care execută cu regularitate analize de roci. Apoi s-a făcut o examinare de detaliu a rezultatelor determinărilor efectuate după aceea. Una dintre cele mai importante constatări care s-au desprins din această investigaţie a fost că concordanţa dintre rezultatele obţinute de analişti nu a fost de gradul care se poate pretinde unor estimări individuale ale acurateţei procedeelor respective. Cauzele acestei neconcordanţe au fost mai multe şi precizia a fost mai bună pentru unele elemente decît pentru altele. Această investigare a contribuit, însă, la ridicarea calităţii analizelor rocilor.

STANDARDE (ETALOANE) INTERNAȚIONALE

Este dificil să se compare rezultatele unui laborator cu cele ale altui laborator dacă nu se dispune de etaloane (standarde) privind determinările efectuate în laboratoarele respective [6]. Probele de granit G-1 și diabaz W-1 distribuite de *United States Geological Survey* sînt, în general, menționate ca „probe standard“, deși la vremea cînd le-a distribuit instituția americană s-a abținut să le atribuie această valoare. Acestea nu au fost primele probe de material geologic preparate pentru distribuire. *National Bureau of Standards* (Biroul Național de Standarde) din S.U.A. și *Bureau of Analysed Samples* (Biroul de probe analizate) din Anglia au preparat mai multe materiale de prim interes pentru industria ceramică și totodată pentru cei ce execută analize de roci. Pînă recent, nici una dintre aceste probe-etalon nu a beneficiat de o distribuție la scară mondială, fiind lipsite de autoritatea pe care o reclamă standardele geochimice internaționale.

Nevoia presantă de astfel de materiale standard și intervalul lung de timp care a trecut de la distribuirea probelor etalon G-1 și W-1 pînă la întocmirea ultimelor standarde au condus la ceea ce s-ar putea numi o *„proliferare“* de noi standarde. Nu toate acestea sînt întocmite cu grijă și atenție pînă la detaliile pe care le reclamă standardele internaționale. Se pare că nu s-a înțeles faptul că prepararea, incluzînd sfărîmarea, măcinarea și probarea unei cantități mari de material în stare omogenă și necontaminat, sînt operații de o importanță considerabilă.

Suspiciunea că proba a putut fi contaminată, nu atît de dezastruoasă pentru analist, care face o comparație între rezultate, poate să-i încurce pe geolog și pe geochimist. Pentru a ușura folosirea ulterioară a materialului de către alți cercetători, trebuie descrise procedeele care s-au aplicat la sfărîmarea, măcinarea și prelevarea probei și să se consemneze în detaliu orice măsuri care s-au luat pentru a limita contaminarea sau chiar pentru a măsura gradul și natura contaminării. Numai atunci este posibil să se ia în considerație semnificația petrologică a unor valori neobișnuit de ridicate, cum sînt cele de 5 ppm molibden în probele G-1 și de 50 ppm staniu în T-1.

Marea varietate de standarde existente în prezent pentru roci, minerale și alte materiale înrudite se poate vedea din tabelul 1, adaptat după Flanagan și Gwyn [7], prin adăugarea unor materiale noi și eliminarea acelora care nu mai există în prezent. Flanagan [8] a întocmit o listă mai mare, de peste 100 materiale „standard“, provenite din 23 de surse din 11 țări. În acea listă, după cum a remarcat Abbey [9], nu numai că există o inconsecvență în simbolurile folosite pentru identificare, dar există și tendința ca fiecare grup de probe să fie selectat și preparat prin metode diferite.

Astfel, în prezent există un număr foarte mare de modele de analize pentru granit, caracterizate printr-o diferență de compoziție relativ mică, în timp ce puținele analize de roci ultrabazice sînt și ele ca-

Tabelul 1. **Probe etalon și proveniența lor**

Tipul de rocă sau material analizate	Numărul probei	Sursa (vezi notele de sub tabel)	Observații
1	2	3	4
Anhidrit	AN	6	
Andezit	AGV-1	12	
Bazalt	BR	5	
	BM	6	
	4978	11	Garantată numai pentru conținutul de radiu
	BCR-1	12	
	JB-1		
Bauxită	69a	11	
	BX-N		
Biotit	1-B	8	
	Mica-Fe	5	
Cărămidă arsă	269	3	plus proba 315
Cărămidă de silice	267	3	plus proba 314
	102	11	
Calcsilicat	M-3	4	
Ciment	1011	11	plus probele 103 la 1016
Minereu cromifer	308	3	
Șist argilos	TB	6	
Disten (Kyanit)	DT-N	5	
Diabaz (Dolerit)	I-3	4	
	4984	11	Garantată numai pentru conținutul de radiu
	W-1	12	
Diorit	DR-N	5	
Dolomit	400	10	plus calcar și blende magnetitice
Dunit	DTS-1	12	
	D	14	
Gabbro-diorit	4982	11	garantată numai pentru conținutul de radiu plus probele 91, 92 și 93
Sticlă	89	11	
	VS-N	5	
Granit	G-B	2	Comunicare la Asociația Geologică Carpato-Balcanică
	1-1	4	
	G	14	
	GA	5	
	GH	5	
	GM	5	
	G-2	12	înlocuiește pe G-1
Granodiorit	GSP-1	12	
	JG-1	13	
Hematit	453	10	plus dolomit și blendă
Hornblendă	1H		
Minereu de fer	175/1	3	plus probele 301 și 302
	27e	11	
	28a	11	
Kyanit	DT-N	5	

Tabelul 1. (continuare)

1	2	3	4
Calcar	KH	6	
	401	10	plus blende dolomitice
	1a	11	
Lujarit	L	14	
Minereu de mangan	176/1	3	
	25c	11	
Magnetit	450	10	plus dolomit și blendă hematitică
Magnezit, ars	104	11	
Muscovit	—	8	
	P-207	12	Pentru datare prin metodele K-Ar și Rb-Sr
Norit	N	14	
Peridotit	PCC-1	12	
Petalit	182	11	
Flogopit	Mica-Mg		
Fosfat	120a	11	
Feldspat potasic	70a	11	
	376	3	
Piroxenit	P	14	
Refractare	76	11	plus probele 77, 78, 103a, 198 și 199
Nisip, sticlă	165	11	
Șist	M-2	4	
Serpentină	UB-N	5	
Marno-argile	TS	6	
Silimanit	309	3	
Zgură, bazică	174/1	3	plus probele 248/1 și 249/1
Feldspat sodic	99a	11	
	375	3	
Spodumen	181	11	
Minereu de sulfuri	SU-1	9	
Sienit	S	14	
Minereu de staniu	138	11	
Tonalit	T-1	1	
Minereu de zinc	113	11	

Surse:

1. *Comissioner, Geological Survey, P.O. Box 903, Dodoma, Tanzania.*
2. *E. Aleksiev and R. Boyadjieva, Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria.*
3. *Bureau of Analysed Samples, Newham Hall, Middlesbrough, England.*
4. *A. B. Poole, Department of Geology, Queen Mary College, Mile End Road, London E.1, England.*
5. *H. de la Roche, or K. Govindaraju, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 682, Nancy, France.*
6. *K. Schmidt, Zentrales Geologisches Institut, Invalidenstrasse 44, 104 Berlin, Deutsche Demokratische Republik.*
7. *A. A. Koukharenko, Department of Mineralogy, Leningrad State University, Leningrad V-164, U.S.S.R.*
8. *T. Hugi, Mineralogisch-petrographisches Institut, Universität Bern, Bern, Switzerland.*

9. *A. H. Gillieson, Canadian Standard Reference Materials Project, Mineral Sciences Division, Mines Branch, 555, Booth Street, Ottawa, Canada.*
10. *G. Frederick Smith Chemical Company, P.O. Box 23344, Columbus, Ohio 43223, U.S.A.*
11. *Office of Standard Reference Materials, National Bureau of Standards, Washington D.C., 20234, U.S.A.*
12. *F. J. Flanagan, U.S. Geological Survey, Washington D.C., 20242, U.S.A. For muscovite P-207, M. A. Lanphere or G. B. Dalrymple, U.S. Geological Survey, Menlo Park, California, 94025, U.S.A.*
13. *A. Ando, Geochemical Research Section, Geological Survey of Japan, 135, Hisamoto-cho, Takatsu, Kawasaki, Japan.*
14. *T. W. Steele, National Institute for Metallurgy, Private Bag 7, Auckland Park, South Africa.*

racterizate ca foarte apropiate între ele în ceea ce privește compoziția chimică. Unele dintre aceste „probe standard" au fost analizate în scopuri economice și rezultatele lor se cunosc de mulți ani; altele sînt relativ noi și deocamdată există puține date privind compoziția lor.

Este greu de înțeles cum probe obținute în cantități variabile și în condiții diferite, analizate în laboratoare adeseori izolate unele de altele, nu pot conduce la o selectare adecvată a materialului. Criticile făcute în prima ediție (neglijarea rocilor sedimentare și neindicarea mineralelor care intră în componența rocilor) rămîn valabile și acum, deși s-au adus unele îmbunătățiri în această direcție.

Valoarea acestor materiale scade pe măsură ce rezervele se epuizează și orice măsură care duce la prelungirea duratei probelor-standard individuale este recomandabilă. Flanagan [10] sugerează că fiecare dintre cei care intră în posesia acestor standarde ar trebui să preleveze o cantitate de aproximativ 10 kg din două sau trei roci din aria geologică respectivă, să le prepare ca pe niște „probe standard de casă" și să le etaloneze prin comparație cu standardele internaționale.

ELEMENTE DETERMINATE

La determinarea rocilor silicatice petrologul este interesat, în primul rînd, de compoziția mineralogică, iar interesul pentru analiza chimică se îndreaptă, în general, spre componenții majori ai mineralelor din roci, adică spre elementele prezente în proporții mai mari. În majoritatea rocilor silicatice, un număr mic de elemente, calculate ca oxizi, însumează 99% în greutate sau chiar mai mult. Astfel, toate analizele de roci eruptive, pentru a fi complete, trebuie să stabilească conținuturile în următorii constituenți:

— siliciu;
— aluminiu;
— fer (feros și feric);
— magneziu;

— calciu;
— titan;
— fosfor;
— sodiu;
— potasiu;
— apă (eliberată la 105° și peste 105°C).

O analiză completă nu se rezumă însă, numai la acești componenți, ci va trebui să determine și alte elemente, care sînt prezente uneori în proba analizată în proporții de pînă la cîteva procente. Dintre aceste elemente se menționează:

— sulf (sulfură și sulfat);
— carbon (carbonat și alte combinații);
— clor;
— fluor;
— crom;
— vanadiu;
— bariu.

Lista elementelor care se iau în considerație pentru determinare poate fi extinsă considerabil, prin includerea altor elemente mai puțin frecvente, de exemplu zirconiu, stronțiu și litiu, care sînt prezente în unele cazuri în cantități peste limita sub care conținuturile sînt caracterizate ca „urme" (convențional peste 0,02%) și care în trecut erau, în general, neglijate la analiză. Pentru a stabili prezența acestor constituenți sau chiar a altora și mai rari, se utilizează, adeseori, spectrografia de emisie. Pentru multe dintre roci, probabilitatea de a conține cantități neobișnuit de mari de anumite elemente poate fi indicată de petrolog, pe baza examinării unei secțiuni subțiri. O altă cale de a obține informații privind prezența elementelor rare este de a cerceta analize efectuate anterior pe roci de tip similar. Din acest considerent, în fiecare capitol al acestei lucrări sînt prezentate valorile medii ale răspîndirii diferitelor elemente în anumite tipuri de roci, în măsura în care există astfel de date. Aceste valori trebuie folosite cu precauție, deoarece multe dintre ele sînt calculate dintr-un număr mare de valori individuale, reprezentînd o gamă foarte largă de conținuturi.

Elementele prezente în roci sedimentare sînt, în esență, aceleași ca și în rocile eruptive silicatice. În gresii și cuarțite, silicea este componentul dominant și uneori singurul component major, toate celelalte elemente fiind prezente numai ca elemente minore sau ca urme. Argilele, mîlurile și ardeziile se aseamănă cu rocile silicatice eruptive, conținînd aceleași elemente majore în proporții aproape similare; ele conțin însă cantități mai mari de dioxid de carbon, substanțe organice și sulf piritic. Unele calcare sînt practic carbonat de calciu, dar altele conțin cantități mai mari de magneziu și fier. Calcarele arenacee pot conține cantități apreciabile de silice, aluminiu, fier și alte elemente.

Unul dintre tipurile de roci cel mai dificil de analizat sînt *carbonatitele*. Acești carbonați ai rocilor eruptive au compoziție mineralogică foarte variabilă și conțin adeseori cantități apreciabile de silicați (în special piroxeni și mice), minerale din grupa oxizilor (magnetit), fosfați

(apatit, monazit) și sulfuri. Multe dintre zăcămintele de carbonatite prezintă importanță economică. Astfel din piroclor se extrage niobiu, magnetitul este un important minereu de fier, apatitul este un fosfat important, sulfurile servesc la extragerea cuprului, iar vermiculitul are întrebuințări variate în industrie. Diferențele între zăcămintele cunoscute sînt așa de mari că nu este posibil să se întocmească o listă a elementelor care ar trebui determinate printr-o „analiză completă".

În prezent, introducerea metodelor mai sensibile de analiză face posibil ca lista elementelor care pot fi determinate din rocile eruptive silicatice să fie extinsă practic la toate elementele sistemului periodic pe care le conțin aceste roci.

RAPORTAREA REZULTATELOR UNEI ANALIZE

Uneori analizelor chimice publicate li se dau utilizări care nu au fost verificate și recomandate de analist. De aceea, adeseori valoarea potențială a unei analize este mai mare decît suma determinărilor, ea crescînd și mai mult dacă la rezultatele analizei se adaugă toate detaliile privind proveniența probei și observațiile examenului petrografic. Rezultatele unei analize trebuie să fie însoțite, de asemenea, de numele analistului, adresa laboratorului în care s-a făcut analiza și data efectuării ei. Aceste indicații vor permite să se obțină ulterior, dacă este cazul, informații și mai detaliate, de exemplu asupra procedeelor utilizate. Pledînd pentru mai multe informații de acest fel, Hamilton [11] citează din Shaw [12] următorul exemplu de informații petrografice care trebuie să însoțească analiza:

L 62 Șist staurolitic

Un șist cutat cu reflexe argintii. Porfiroblaste de staurolit cu incluziuni de grafit și uneori cu granați, într-o matrice de cuarț, muscovit și biotit, cu plane de șistozitate cutate. Cristalele de staurolit au fost fragmentate de forfecări de-a lungul lamelelor de mică. Mineralul opac principal este grafitul, dar sînt prezenți și oxizi de fer. Subordonat (în cantități reduse) conține feldspat și sfen. Grad de metamorfism: zona staurolitului.

În multe cazuri nu va fi posibil să se dea o atît de detaliată descriere a specimenului (probei), dar se va consemna orice informație accesibilă, în așa fel încît să nu rămînă nici un dubiu asupra tipului de rocă ce a fost analizată.

Modalitatea convențională de prezentare a unei analize detaliate a unei roci silicatice este de a exprima fiecare element sub formă de oxid și de a se indica conținutul pînă la a doua zecimală. Dificultăți pot interveni, de exemplu, la redarea conținutului de fer feros al rocilor care conțin multă pirită sau substanță organică. De aceea s-au făcut

încercări de a reda rezultatele analizelor numai printr-o zecimală şi de a exprima constituenţii ca elemente în loc de oxizi. Niciuna din aceste modalităţi de redare nu se bucură pînă în prezent de o largă acceptare. Însumarea oxizilor este, în general, considerată ca un test de îndemînare a analistului şi pentru acest singur motiv nu este de dorit să se renunţe la ea. Pe de altă parte, analistul poate să-şi dea seama de posibilitatea de a compensa erorile ce apar în analizele pe care le execută şi să prezinte un total fortuit bun. Chalmers şi Page [13] consideră că pentru cazurile în care rezultatele servesc ca bază de comparaţie este necesar ca fiecare analiză chimică completă să fie însoţită şi de o estimare a preciziei şi acurateţei rezultatelor. Trebuie să se renunţe la pretenţiile pentru exactităţi comparabile cu sau mai mari decît cele acceptate pentru greutăţile atomice ale elementelor.

Constituenţii prezenţi numai sub formă de urme se raportează, de obicei, ca părţi per milion (ppm), nu sub formă de oxizi. În cazul concentraţiilor mai reduse, conţinuturile se redau, uneori, în părţi per bilion (miliard) adică 1 la 10^9, notate cu ppb.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. WASHINGTON H. S., *Manual of the Chemical Analysis of Rocks,* Wiley, New York, 3rd edition, 1918.
2. HILLEBRAND W. F., The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, *U. S. Geol. Surv. Bull.* 700, Washington. 1919.
3. AHRENS L. H., *Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates,* Pergamon, Oxford, 1954.
4. JEFFERY P. G. and WILSON A. D., *Analyst* (1960), **85**, 478.
5. FAIRBAIRN H. W. and OTHERS, U. S. Geol. Surv. Bull. 980, 1951.
6. INGERSON E., *Geochim Cosmochim. Acta* (1958) **14**, 188.
7. FLANAGAN F. J. and GWYM M. E., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1967) **31,** 1211.
8. FLANAGAN F. J., *Geochim. Cosmochin. Acta* (1970), **34,** 121.
9. ABBEY S., *Geol. Surv. Canada,* Paper 72—30, 1970.
10. FLANAGAN F. J., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1973) **37,** 1189.
11. HAMILTON W. B., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1958) **14**, 253.
12. SHAW D. M., *Bull. Geol. Soc. Amer.* (1956) **126,** 493.
13. CHALMERS R. A. and PAGE E. S., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1957) **11,** 247.

2. PREPARAREA PROBEI

SELECTAREA MATERIALULUI

Problemele pe care le ridică selectarea materialului supus analizei privesc în cea mai mare măsură pe geolog, dar geochimistul și chimistul analist trebuie să fie avizați și ei asupra dificultăților pe care le comportă certitudinea că materialul ce intră în laborator este reprezentativ pentru aflorimentul din care el a fost recoltat. Selectarea materialului, constituirea probei într-o cantitate adecvată, etichetarea corectă și depozitarea în condiții optime a materialului înainte de expediere spre laborator sînt operații care trebuie efectuate cu multă grijă. Este de notat importanța păstrării adnotărilor detaliate de teren privitoare la expunerea rocilor și la indexarea corectă a tuturor probelor recoltate.

În general, cînd recoltarea materialului nu este dificilă, este recomandabil să se colecteze o cantitate mai mare de prima dată decît să se repete deplasarea pentru a se completa materialul pentru analiză. În acest sens trebuie să se aibă în vedere și rezerva de material necesar pentru studii petrografice și eventual mineralogice, precum și pentru analiza chimică și spectrografică. De asemenea, trebuie păstrate probe pentru studii și referințe ulterioare.

Este important să se înțeleagă foarte bine ce se intenționează să reprezinte o probă. Uneori se recoltează dintr-un afloriment de granit un singur specimen. Or trebuie înțeles că este puțin probabil ca un singur specimen sau chiar mai multe fragmente prelevate de la suprafața aflorimentului să fie reprezentative pentru granitul din adîncime și că fiecare specimen colectat reprezintă granitul numai din locul din care a fost prelevat. Practica combinării de fragmente din cît mai mult puncte posibil de pe aria aflorimentului de rocă pentru a constitui o probă combinată (compozită) prezintă avantajul că reduce efortul care se depune pentru o analiză reușită. Rezultatele obținute pe probe combinate tind să reflecte modul în care s-a făcut compunerea probei și pot indica o compoziție globală care nu apare nicăieri în aflorimentul respectiv. Prin urmare, ori de cîte ori este posibil, aflorimentele vor fi

probate pe toată suprafața expusă, dar specimenele prelevate vor fi păstrate separat și, dacă este posibil, analizate separat. Rezultatele obținute pentru constituenții care prezintă interes sînt de mai mare încredere dacă indică atît valoarea medie cît și mărimea abaterii față de aceasta.

Este de dorit ca mărimea unei probe din care se selectează un specimen reprezentativ să fie aleasă în funcție și de dimensiunile granulelor minerale. De exemplu pentru o rocă cu granulație fină, fără fenocristale, cum este doleritul, va fi necesară o cantitate cu mult mai mică decît pentru o rocă cu granulație mare sau porfiritică. De aceea, este dificil să se formuleze vreo regulă în ceea ce privește cantitatea de material (rocă) ce trebuie prelevată. În general, numai pentru rocile alcătuite din cristale foarte mari, cum sînt pegmatitele, este necesară o probă în greutate mai mare de 20 kg. Pentru dolerite și alte roci fin granulare se colectează o cantitate de cel puțin 2,5 kg. În tabelul 2, adaptat la sugestia dr. C. G. B. DuBois, sînt indicate cantitățile aproximative de probă pe care geologii trebuie să le preleveze dacă au în vedere efectuarea de analize chimice.

Tabelul 2. **Cantități de rocă ce trebuie colectate**

Dimensiunea maximă a granulelor, mm	Cantitatea de probă, kg
1	2,5
5	5
10	10
20	20

Se pot face desigur analize chimice pe probe în cantități mult mai mici, chiar de 1—2 g dacă este nevoie. În aceste condiții, însă, sarcina analistului devine mai dificilă, datorită faptului că i se limitează posibilitatea de a alege metodele și de a repeta determinările. Este cu totul contraindicat să se folosească în analiză tot materialul și să nu se lase o parte din el pentru referință sau pentru lucrări viitoare.

Trebuie să se dea o atenție corespunzătoare prelevării probelor, pe cît este posibil, din roca proaspătă, excluzînd crusta de material alterat de la suprafața expusă. Vor fi excluse (sau, de preferință colectate și analizate separat) fragmentele cu vine și incluziuni de alte minerale decît cele specifice rocii respective. Pentru indexarea specimenelor, nu se vor folosi vopsele, întrucît acestea pot produce contaminarea unuia sau mai multor micro-constituenți, influențînd dozarea corectă a lor. Dacă, totuși, este necesar să se folosească vopsele — cum este cazul, de exemplu, în zonele tropicale unde etichetele sau ambalajele de hîrtie pot fi mîncate de furnici — atunci acestea vor trebui să fie îndepărtate în laborator înainte ca specimenul să fie sfărîmat. Probele de roci trebuie ambalate în pungi noi, deoarece pungile care au mai fost folosite reprezintă, adeseori, o sursă de contaminare. Se cunosc cazuri cînd petrologul și-a pierdut timp examinînd cristale albe mici lipite de specimen, ca să constate că acestea erau de zahăr, rămase de la folosirea anterioară a ambalajului.

SFĂRÎMAREA ȘI MĂCINAREA

Prima operație cu care începe pregătirea probei este de a examina întreaga cantitate de material existent și a selecta cantitățile necesare pentru analizele chimică și spectrografică. În acest scop, este indicat ca mai întîi să se preleveze cantitățile necesare pentru analiza petrografică și pentru proba de rezervă (martor). În cazul rocilor macrogranulare și a celor porfiritice, va fi necesară o probă de cel puțin 10 kg de material pentru analiza chimică și proporțional mai redusă (tabelul 2) pentru rocile cu granulație fină și uniformă.

Acestor operații, precum și tuturor stadiilor următoare legate de probare, sfărîmare și măcinare trebuie să li se acorde atenția cuvenită, în așa fel încît materialul străin care contaminează proba să fie redus la minim și să existe siguranța că oricare dintre elementele introduse nu vor influența în mod apreciabil compoziția materialului analizat. Numai atunci rezultatele analizei chimice ale probei constituite pot fi considerate că reprezintă compoziția chimică a materialului colectat.

În rezumat, se redau procedeele folosite de autor la pregătirea pentru analiză a silicaților din roci magmatice și a rocilor carbonatice.

Pentru roci friabile, procedeul se simplifică, de exemplu, sedimentele neconsolidate pot fi introduse, de regulă, direct într-un mojar de agat în care se sfărîmă. Pentru toate celelalte tipuri de roci, probele se concasează, mai întîi, într-un mic concasor cu fălci. Materialul rezultat din concasare se cerne, iar refuzul de pe sită (materialul care nu trece prin sită) este reintrodus în concasor după ce, în prealabil, acesta a fost reglat, în așa fel încît distanța dintre fălci să fie ceva mai mică. Întreaga cantitate de probă poate fi mărunțită în felul acesta, pînă cînd materialul trece prin sita de 5 mesh. Apoi materialul este sortat prin spălare, pînă se obține o cantitate de circa 500 g, care se cerne prin sita de 10 mesh, refuzul fiind introdus din nou în concasor ale cărui fălci sînt reglate în poziția cu care macină materialul cît mai fin posibil. Materialul rezultat este spălat (cernut) încă o dată pînă cînd rămîne o cantitate de

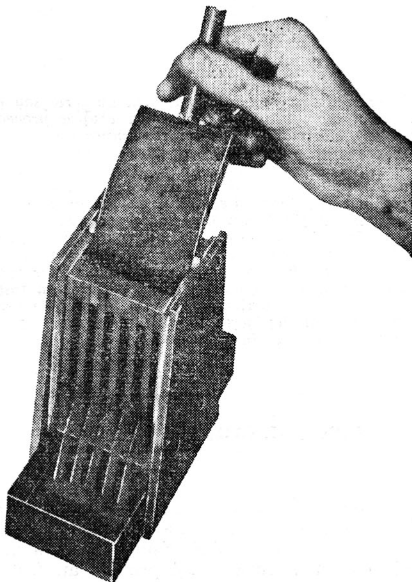


Fig. 1. Aparat de laborator.

75—100 g, care apoi se macină și constituie proba pentru analiză. Măcinarea (mărunțirea) se face introducînd și fărămițînd cantități mici de material într-un mojar mecanic de agat cu pistil. Mojararea se întrerupe din cînd în cînd, pentru a separa prin cernere materialul care este reținut de sita de 100 mesh.

După ce se termină operația de mojarare, proba de material se transferă într-un recipient de sticlă suficient de mare (recomandabil 200—250 ml) în care se amestecă bine prin scuturare și rostogolire. Apoi materialul se transferă într-o sticlă mai mică, pe care se lipește o etichetă și se notează date despre probă: locul

Tabelul 3. **Analiza de sită a silicaților preparați pentru analiză**

Mărimea găurilor sitei (Dimensiuni după standardele britanice), mesh	Procente de material reținute de sită		
	Cuarțit	Granit	Diorit
8	0,06	1,92	0,03
100	20,64	27,27	21,53
120	12,60	10,95	11,02
150	12,00	11,65	10,69
170	6,16	6,99	7,16
200	4,22	6,26	13,15
240	8,68	10,17	17,91
300	3,53	4,23	5,22
350	2,64	2,57	1,23
	29,47	17,99	11,86

de unde a fost recoltată, numărul de serie sau din catalog și referințe din caietul de laborator, între care adnotări asupra procedeelor de prelevare (constituire a probei), sfărîmare și mărunțire, asupra operațiilor de cernere, greutatea materialului preparat, data preparării. Cu aceasta, proba este gata pentru analiză.

Nu se recomandă folosirea metodei conurilor și sfertuirii pentru prelevare în scopul analizei chimice a unor cantități mici din materialul colectat. În acest scop pot fi folosite dispozitive cu jgheaburi de diferite mărimi, de tipul celui reprezentat în fig. 1, sau o mașină centrifugă.

Probele obținute prin măcinare în mojarul mecanic de agat sînt similare prin aceea că ele conțin mult material fin. Aceasta se poate vedea din tabelul 3. în care sînt date rezultatele analizelor unor roci silicatice care au fost pregătite pentru analize complete prin măcinare și au fost cernute cu sita de 72 mesh. Numărul total de particule prezente în probele astfel obținute și în alte probe măcinate similar depășește 10^6/g iar aria suprafețelor acestora, măsurate prin absorbție de azot variază în intervalul 0,5—1,5 m^2 la un gram.

CONTAMINAREA

Mojarul de agat cu pistil favorizează adeseori contaminarea, însă introducerea de material străin poate avea loc în toate stadiile prin care trece prepararea probei. Este cunoscută deja contaminarea de la etichetele colorate. Dacă totuși probele au fost primite cu astfel de etichete, ele trebuie îndepărtate prin răzuire sau polizare înainte ca eșantionul

de probă să fie sfărîmat. Concasorul cu fălci trebuie curățat cu grijă și peste tot, pentru a evita contaminarea. Dacă concasorul este echipat cu fălci de oțel moale, de pe fețele acestuia se pot desprinde mici fragmente care pot să dea erori apreciabile la determinarea ferului feros. Cantitățile de fer introduse accidental pe această cale pot fi reduse considerabil dacă fălcile concasorului sînt din oțel-mangan călit, dar aceasta poate duce la contaminarea probei cu mici cantități de alte elemente, de exemplu crom.

Procedeul de a folosi fălci de oțel pentru sfărîmarea probei și de a extrage apoi particulele de fier cu un magnet nu este recomandabil, pentru că magnetul va extrage și fragmentele de minerale feroase din probă, cum sînt magnetitul, pirotina și ilmenitul. Prin aceasta rezultatele analizelor unor probe, de exemplu de carbonatit, nu vor reflecta compoziția reală a rocii.

Prin utilizarea unei pînze de sită din nylon, montată pe un cadru inelar, confecționat și el din material plastic (un tub de acrilat) se poate evita contaminarea în timpul operației de cernere a materialului. Cernerea se va face în așa fel încît să se producă cît mai puțin praf, pentru a nu se produce pierderi.

Cînd se execută analize de probe de roci (minereuri) diferite, este preferabil ca pentru fiecare dintre acestea să se rezerve cîte un mojar. Aceasta pentru că după zdrobirea unui minereu metalifer, în mojar vor rămîne urme din acest material, oricît de bine ar fi curățat și spălat, ceea ce va produce contaminarea probei dintr-un alt minereu. Următorul exemplu este edificator în acest sens. S-au măcinat 5 g de ferberit (mineral de wolfram) într-un mojar mecanic pînă cînd tot materialul a trecut prin sita de 150 mesh. Apoi mojarul a fost spălat și uscat. S-au introdus apoi în el 5 g de cuarț sfărîmat, care a fost măcinat timp de 5 minute, după care mojarul a fost din nou spălat și uscat. S-au măcinat în continuare alte cîteva porții de cuarț, după fiecare măcinare mojarul fiind spălat și uscat. Apoi aceste probe măcinate au fost supuse analizei pentru wolfram. Rezultatele sînt arătate în tabelul 4. Este practic imposibil să nu se introducă urme de elemente dintr-o probă în alta dacă se folosește același mojar pentru ambele minereuri sau roci.

Tabelul 4. **Contaminarea cuarțului prin măcinare**

Materialul	Wolfram, ppm	Materialul	Wolfram, ppm
Cuarț înainte de zdrobire	9,7	A cincea	16,1
Prima porție de cuarț pisat	1 300	A șasea	7,4
A doua	61	A șaptea	3,8
A treia	31	A opta	2,9
A patra	22,6	A noua	3,1
		A zecea	2,5
		A unsprezecea	3,1

Introducerea de material străin nu este singura modificare la care sînt expuse probele în timpul măcinării. Ele pot pierde din apa pe care o conțin, sau în unele cazuri pot prelua o cantitate suplimentară; de asemenea, ferul feros și sulful pot fi expuse parțial la oxidare. Aceste efecte sporesc prin măcinarea excesivă. Pentru acest considerent Hillebrand [1] recomandă ca rocile silicatice să fie sfărîmate numai pînă la dimensiunea la care trec prin sita de 70 mesh. Prin aceasta se reduc modificările produse de oxidare, însă crește dificultatea de descompunere a rocii. French și Adams [2] au analizat un eșantion de diabaz (dolerit) conținînd aproximativ 10% FeO și au constatat că conținutul de FeO scade progresiv pe măsură ce durata de măcinare se prelungește. După 20 minute, conținutul de FeO a descrescut cu peste 0,5% și această rată a oxidării s-a menținut pe toată perioada măcinării (v. fig. 2). Prin măcinarea unei probe de rocă în același mojar timp de 10 minute, dar prin umezire continuă cu acetonă s-a obținut un material suficient de fin evitîndu-se oxidarea.

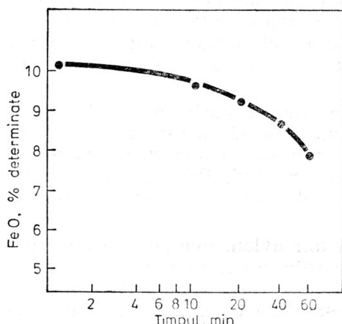


Fig. 2.

MĂCINAREA FINĂ A MICELOR

Oricine a încercat că sfărîme eșantioane de minerale de mică sau eșantioane de rocă conținînd cantități mari de mică a fost confruntat cu dificultatea de a reduce aceste minerale foioase la starea de pulbere. Dacă se folosesc mojare mecanice, atunci mineralele mai tari, mai casante, se sfărîmă primele, rămînînd lamelele de mică ce îmbogățesc ultimele fracții. Trebuie să se ia măsuri de precauție pentru ca să nu se piardă nici unul dintre fragmentele de mică, iar proba adusă la starea de pulbere trebuie să se amestece bine înainte de a lua din ea porții pentru analiză.

Abbey și Maxwell [3] au constatat că o coacere prealabilă a micei face ca măcinarea să fie mai ușoară, dar că produsul rezultat (pulberea) cîștigă treptat în greutate, făcînd practic imposibilă măsurarea cu precizie a greutății. Pentru mărunțirea micei ei recomandă folosirea unei „centrifuge“ cu palete, la o turație de 15 000 rot/min, după cum urmează:

Se pune întreaga cantitate de mică (peste 15 g) în centrifugă și se adaugă apă astfel ca să acopere paletele. Se pune în funcțiune centrifuga timp de 3—5 minute, oprind-o de cîteva ori pentru a răzui și a reintroduce în circuit particulele grosiere aruncate de palete pe pereți și pe capac. Suspensia care rezultă se evaporă pînă la uscare într-o capsulă de cuarț pe o baie de apă la 100°C. Se răcește apoi pînă la temperatura camerei, se împrăștie materialul pe o hîrtie curată, se sfărîmă toți bulgării cu o spatulă și se amestecă bine prin învîrtire.

PROBE PENTRU DETERMINAREA ELEMENTELOR-URME

O metodă de fragmentare a rocilor silicatice prin care se evită în mare măsură contaminarea prin sfărîmare și măcinare pe cale mecanică a fost descrisă de Hawley și MacDonald [4]. Aceasta implică încălzirea rocii, spartă în prealabil în bucăți de 2—3 cm, pînă la temperatura de circa 600°, într-un cuptor electric și răcirea ei bruscă prin introducere în apă rece. Pe această cale rocile granitice se pot aduce ușor la forma de pulbere în timp ce altele, cum sînt sienitele, devin fragile, putînd fi măcinate ușor în mojare obișnuite. Unii silicați necesită repetarea acestui tratament.

Materialul de rocă preparat în felul acesta nu va fi folosit pentru determinarea conținuturilor de apă, dioxid de carbon, sulf, fer feros și, de preferință, nici pentru determinarea constituenților majori.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. HILLEBRAND W. F., The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, *U.S. Geol. Surv. Bull.* 700, Washington, 1919.
2. FRENCH W. J. and ADAMS S. J., *Analyst* (1972) **97**, 828.
3. ABBEY S. and MAXWELL J. A., *Chem. in Canada* (1960) **12**, 37.
4. HAWLEY J. E. and MacDONALD G., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1956) **10**, 197.

3. DESCOMPUNEREA PROBEI

Rocile se caracterizează printr-un anumit grad de ordonare în forme cristaline a mineralelor constituente. Descompunerea probei — prima etapă a oricărei analize — constă din dezagregarea unora sau tuturor mineralelor fie înainte de dizolvare fie chiar prin dizolvarea constituenților care prezintă interes. Procesele de descompunere diferă considerabil, de la simpla extracție cu apă, solvenți organici sau acizi minerali, la tehnicile mai complicate ale sinterizării sau topirii. Puține dintre aceste procedee asigură descompunerea completă a tuturor componenților, ceea ce nici nu este de dorit întotdeauna. Multe din procedeele de descompunere urmăresc să îndepărteze cea mai mare parte a constituenților minerali și să rămînă o fracție cantitativ redusă sub formă de reziduu ce poate fi extras din soluție prin filtrare. Dacă acest reziduu necesită sau nu o descompunere în continuare aceasta depinde de cantitatea lui și mai ales de interesul pentru eventualele elemente la care ne putem aștepta să le conțină.

De exemplu, la analiza unei roci bazice materialul măcinat a fost evaporat cu acid fluorhidric și acid sulfuric și, după ce au fost extrași toți sulfații solubili, a rămas un reziduu mărunt, reprezentînd 0,88% din cantitatea de rocă. Acest reziduu, recuperat, s-a dovedit a fi constituit în totalitate din cromit. Acesta a fost ignorat la determinarea metalelor alcaline și a fost de importanță doar secundară la determinarea ferului total. Deși acest reziduu conține cea mai mare parte din cromul prezent în eșantionul analizat el nu a prezentat interes direct pentru că conținutul de crom a fost determinat pe o probă separată.

Un alt exemplu este acela al analizei unei roci carbonatice care a fost descompusă cu acid clorhidric fierbinte. Reziduul conținea biotit, magnetit perovskit, piroclor și barit (baritină). Prin determinarea calciului, magneziului și stronțiului din extractul acid s-a stabilit și conținutul de carbonat de metale alcalino-pămîntoase din roca analizată, în timp ce bariul, titaniul, tantalul și niobiul erau cuprinse aproape în totalitate în reziduu.

PROCEDEE DE EXTRACȚIE

EXTRACȚIA CU APĂ

Este un procedeu cu aplicații foarte limitate la rocile și mineralele silicatice, anume atunci cînd materialul supus analizei conține minerale din grupa evaporitelor, cum sînt clorurile sau sulfatul de magneziu. Un număr redus de minerale, între care calaicanul — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, se dizolvă în apă, iar extractele tind să fie tulburi și să depun oxid de fier hidratat dacă nu se adaugă cîteva picături de acid sulfuric.

EXTRACȚIA CU SOLVENȚI ORGANICI

Deși există o gamă largă de solvenți organici, numai cîteva minerale se pretează la extracția cu acești solvenți. Pentru analiza rocilor silicatice solvenții organici au cea mai mare utilizare la extracția carbonului, azotului și compușilor sulfului din roci sedimentare. Elementul sulf nu este un constituent comun al rocilor, dar atunci cînd este prezent el poate fi separat prin extracție cu disulfură de carbon sau mai sigur cu piridină.

DESCOMPUNEREA CU ACIZI MINERALI

DESCOMPUNEREA CU ACID CLORHIDRIC

Cu excepția grupei scapoliților, toate mineralele care conțin dioxid de carbon se descompun în acid clorhidric diluat, fie la rece fie încălzit la temperaturi ridicate. În consecință această metodă de descompunere este deosebit de utilă la analiza carbonaților și rocilor carbonatitice, servind la separarea fracției de carbonat de fracțiile de silicați și oxid. Anumiți silicați, însă, în special silicații calcici — cum este wollastonitul din calcarele metamorfozate — se pot descompune, integral sau parțial, doar prin încălzire prelungită în acid clorhidric. Sînt atacate de acidul clorhidric și unele sulfuri minerale.

DESCOMPUNEREA CU ACID AZOTIC

Acidul azotic concentrat servește la descompunerea mineralelor carbonatice și a mineralelor din grupa sulfurilor. Posibilitatea de a descompune sulfurile este de cea mai mare importanță pentru analiza rocilor silicatice, aceasta permițînd determinarea sulfului conținut în sul-

furi. De obicei, acidul azotic este adăugat la acidul clorhidric, prin această combinare putîndu-se descompune orice mineral carbonatic. Metalele care se prezintă sub forma mineralelor sulfidice în matricea rocilor silicatice, între care plumbul și zincul, pot fi determinate prin polarografie sau prin spectroscopia de absorbție atomică.

DESCOMPUNEREA CU ACID FLUORHIDRIC

Acidul fluorhidric este utilizat de multă vreme pentru descompunerea rocilor silicatice, de obicei în combinație cu acid azotic, acid percloric sau acid sulfuric. Această combinație face, de fapt, posibilă eliminarea prin evaporare a întregii cantități de fluor, ca și a silicei, rămînînd un reziduu care poate fi dizolvat în apă sau în acid diluat și care este folosit la determinarea metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, ferului, aluminiului, titanului, manganului și fosforului. La multe roci rămîne o mică cantitate de reziduu format din minerale rezistente la acizi, cum sînt zirconul, topazul, corindonul, silimanitul, turmalina și rutilul, împreună cu sulfat de bariu, în special dacă proba supusă analizei conține mult bariu și cînd pentru descompunere se folosește acid sulfuric.

Utilizarea acidului fluorhidric fără adăugarea unui alt acid mineral a fost recomandată recent de Langmyr și Sveen [1,] apoi de May și Rowe [2]. Pentru a realiza o descompunere cît mai completă sînt necesare temperaturi și presiuni ridicate; de exemplu Langmyr și Sveen au folosit temperaturi pînă la 250° într-o bombă de politetrafluoretilenă (PTFE) căptușită cu aluminiu, iar May și Rowe au folosit temperaturi pînă la 525° și o presiune estimată la 30 000 livre* per inci pătrat, într-o bombă căptușită cu platină. Avantajele pe care le prezintă descompunerea cu acid fluorhidric la temperaturi și presiuni ridicate constau în aceea că descompunerea mineralelor refractare este mai eficace decît în cazul evaporării cu un amestec de acid sulfuric cu acid fluorhidric și că siliciul nevolatilizîndu-se (datorită sistemului închis) poate fi ulterior determinat pe cale fotometrică. Antweiler [3] a utilizat acid fluorhidric pentru a descompune fragmente mari (pînă la 50 g) de rocă silicatică prin dizolvare la temperatura de 85°C timp de 24 ore, într-un container de polietilenă sau de alt material adecvat, prevăzut cu un capac bine strîns.

Majoritatea autorilor, totuși, preferă să folosească acidul fluorhidric în prezența unuia dintre alți acizi minerali. Aceasta moderează reacția inițială dintre acidul fluorhidric și materialul silicatic aflat sub formă de pulbere, deși se recomandă ca tot materialul să fie umezit cu apă înainte de a adăuga acid fluorhidric. Dacă nu se procedează în acest fel se ajunge la o supraîncălzire și, drept urmare, la pierdere de material prin stropire. Adeseori se adaugă acid azotic cu scopul de a des-

---

* 1 livră/in^2=0,0703 kgf/cm^2.

compune orice urme de minerale carbonatice, de a oxida sulfurile și materia organică și de a converti ferul și alte elemente la stări de valențe mai ridicate.

Evaporarea cu amestecuri de acid percloric și acid fluorhidric este recomandată adeseori pentru descompunerea silicaților. Această evaporare este cu mult mai ușor de efectuat decît evaporarea cu acid sulfuric, tendința soluției de a stropi fiind mai redusă, deoarece sărurile percloratului cristalizează mai curat decît sulfații corespondenți. Reziduul de perclorat, spre deosebire de cel de sulfat, este ușor solubil în apă (sulfatul de aluminiu și cel de fer feric, în special, o dată deshidratat se dizolvă cu dificultate); în plus, ionul percloratului, spre deosebire de al sulfatului, nu are efect depresant asupra emisiei flăcării de către metalele alcaline, astfel că trebuie preferat chiar numai din acest considerent pentru această determinare.

Evaporarea cu un acid mineral ca adaos la acidul fluorhidric servește, de asemenea, la îndepărtarea ionului de fluor, care ar deranja determinarea aluminiului, titaniului și a altor cîteva elemente. Ordinea crescătoare a eficienței în îndepărtarea fluorului rezidual este următoarea: acid azotic, acid percloric, acid sulfuric. Langmyr [4] a arătat că o respectare a evaporării cu acid percloric la temperatura de 180° reduce nivelul fluorului la o valoare care poate fi atinsă la o singură fumegare cu acid sulfuric la temperatura de 250° și că apoi în reziduu mai rămîn cantități de fluor doar de ordinul microgramelor.

Lucrări efectuate în laboratorul autorului au confirmat, în linii generale, aceste observații, cu excepția faptului că în fiecare caz au fost determinate cantități mai mari de fluor; după constatările autorului singura cale eficientă de a elimina aceste urme de fluor o constituie adăugarea de pirosulfat de potasiu la reziduul obținut prin evaporarea excesului de acid sulfuric și înlocuirea evaporării cu topirea. Un avantaj în plus al topirii constă în faptul că topitura de pirosulfat este ușor solubilă în acid clorhidric diluat, fierbinte.

Unii autori au făcut recomandarea ca proba de rocă silicatică măcinată să fie lăsată peste noapte cu acidul fluorhidric, fie la temperatura camerei, fie la temperatura unei băi de apă. Adăugarea de acid percloric sau de alt acid mineral și apoi evaporarea ar urma să se execute în ziua următoare. Acest procedeu este eficace în special pentru descompunerea rocilor care sînt bogate în magneziu.

PROCEDEE DE TOPIRE

TOPIREA CU FLUORURĂ ALCALINĂ

Topirea cu fluorură de amoniu este recomandată pentru descompunerea berilului și a altor minerale silicatice [5]. Dar nu toți silicații sînt atacați; de exemplu, încercările de a descompune silimanitul, kya-

nitul (sfenul) și zirconul nu au dat rezultate [6]. În majoritatea cazurilor în care se folosește fluorură alcalină, topitura de fluorură trece într-o topitură de pirosulfat prin încălzire cu acid sulfuric. Aceasta servește la descompunerea fluorurilor complexe, la trecerea tuturor fluorurilor metalice în sulfați și la eliminarea mai mult sau mai puțin completă a fluorului din topitură.

TOPIREA CU PIROSULFAT DE POTASIU

Topirea probelor de rocă cu bisulfat de potasiu este indicată doar în unele cazuri. În faza de început a topirii bisulfatul trece în pirosulfat, astfel că folosirea lui nu este indicată datorită faptului că în timpul transformării produce o stropire intensă. Mineralele oxidice sînt foarte puțin atacate înainte de eliminarea apei. Mineralele silicatice nu se descompun prin topire directă cu pirosulfat de potasiu; acesta poate fi folosit însă pentru descompunerea reziduului care rămîne după evaporare cu acid fluorhidric, fie imediat după această evaporare fie după ce în prealabil au fost îndepărtate prin dizolvare cu acid diluat cea mai mare parte a constituenților metalici aflați sub formă de perclorați sau sulfați.

Reziduul obținut este de multe ori în cantitate foarte mică, dar adeseori conține o diversitate de minerale, între care silicați (zircon, turmalină, andalusit etc.) și unii oxizi (rutil, ilmenit, casiterit, cromit etc.) Pentru majoritatea rocilor silicatice, aceste asociații de minerale se pot descompune prin topire cu carbonat de sodiu anhidru, dar în cazul predominării anumitor minerale (ilmenit sau rutil, de exemplu) se poate folosi pirosulfat de potasiu. Cromitul, casiteritul și zirconul (minerale accesorii dintre cele mai comune) sînt atacate slab prin topire cu pirosulfat.

Creuzetele și capsulele din platină, deși folosite și recomandate pentru topire cu pirosulfat, nu sînt recipientele cele mai indicate pentru acest scop, deoarece prin folosirea lor trioxidul de sulf se pierde ușor din topitură și rămîne sulfatul de potasiu, care nu mai este eficace în descompunerea mineralelor oxidice. Pe lîngă aceasta, în timpul topirii platina este atacată destul de mult, trecînd în topitură de rocă și intervenind în determinări ulterioare, de exemplu în determinarea vanadiului (vezi vanadiul). De aceea, pentru o astfel de determinare se sugerează ca proba de rocă să fie descompusă mai întîi prin evaporare cu acid fluorhidric într-un vas de PTFE (politetrafluoretilenă), iar reziduul să fie transferat într-un creuzet de silice în care să se facă topirea pirosulfatului

TOPIREA CU CARBONAT DE SODIU

Toate rocile silicatice se descompun, mai mult sau mai puțin complet, prin topire prelungită cu carbonat de sodiu anhidru, de obicei într-un creuzet de platină. Se folosesc pentru topire și creuzete dintr-un aliaj de platină și iridiu, care au o rezistență mecanică cu mult mai mare (deci se deformează mai greu). Se pot folosi, de asemenea, creuzete

dintr-un aliaj de paladiu și aur (palau), care, în afară de faptul că este mai tare decît platina pură, este cu mult mai ieftin. Cantitățile de platină sau alt metal nobil introduse în topitură sînt foarte mici, încît pot fi ignorate de obicei.

Creuzetele de platină se acoperă, de obicei, cu pete de rugină de fer după cîteva topiri de material de rocă cu carbonat de sodiu. Explicația constă în faptul că are loc o anumită reducere a ferului către starea metalică și acesta formează cu platina un aliaj. O parte din acest fer poate fi îndepărtat, uneori, prin încălzire cu acid clorhidric 6N, o parte prin topirea unei cantități de pirosulfat de potasiu în creuzet, însă urmele de fer sînt foarte dificil, dacă nu imposibil, de îndepărtat. În analizele rocilor acide și intermediare această oxidare poate fi ignorată, fiind neînsemnată. În cazul rocilor bazice se poate adăuga o mică cantitate de azotat sau clorat de potasiu, pentru a menține topitura într-o stare de oxidare. Acest adaos are ca efect o ușoară creștere a proporției în care platina este atacată și extrasă din creuzet. Topituri reducătoare pot da probele de roci care conțin sulfură sau materie carbunoasă. Este bine ca aceste elemente să fie îndepărtate prin ardere (calcinare) înainte de a se adăuga carbonatul de sodiu, deși cantitățile mici de minerale sulfidice (sulfuri) și materie organică pot fi tolerate, pentru că acestea vor fi oxidate de azotatul sau cloratul de potasiu care se adaugă. Pentru a topi complet 1 g de rocă silicatică se folosesc 5 g de carbonat de sodiu. Nu se justifică cantități mai mari nici chiar pentru roci bazice. În cazul unor roci acide este suficientă o cantitate de 3 g pentru a obține o topitură fluidă. După topire timp de 1 oră la temperatura de aproximativ 1000°C, matricea unei roci silicatice și majoritatea mineralelor accesorii se descompun complet. Se recomandă însă, să se continue încălzirea la 1200° timp de încă circa 10 minute, pentru descompunerea zirconului, rutilului și cromitului, care sînt prezente, uneori, în cantități mici în rocă (vezi amănunte asupra procedeului în capitolul 4).

Deși, în general, este recomandată topirea cu carbonat de sodiu, unii autori au observat că adeseori este suficientă sinterizarea. Finn și Klekotka [7], de exemplu, au sinterizat o cantitate de 0,5 g de rocă silicatică măcinată cu 0,6 g de carbonat de sodiu anhidru. Această metodă de descompunere prezintă următoarele avantaje: se reduc cantitățile de acizi și alți reactivi care trebuie adăugate în stadiile următoare ale analizei; se reduce considerabil cantitatea de săruri de sodiu care trebuie spălată din precipitate; se reduce contaminarea cu platină și unele impurități prezente în carbonatul de sodiu; se reduce timpul necesar pentru efectuarea analizei.

Hoffman [8] a folosit 0,5 g de carbonat de sodiu cu 0,5 g material din proba de rocă, pe care le-a sinterizat într-o capsulă de platină de 75 ml, la temperatura de 1200°. Un adaos de acid clorhidric la sinter a dus la obținerea unui reziduu insolubil de silice, care a putut fi deshidratat în aceeași capsulă de 75 ml, în locul soluției propriu-zise obținute prin tratarea materialului în stare topită, care necesită evaporarea și deshidratarea într-un vas mult mai mare.

Acest raport de 1 : 1 între cantitatea de probă de rocă și cantitatea de carbonat de sodiu anhidru nu este recomandabil pentru descompunerea hyanitului, sillimanitului, andaluzitului sau a rocilor silicatice care conțin mari cantități de aluminosilicați. Aceste minerale tind să se topească și să formeze topituri sticloase cu o structură ordonată, ce nu poate fi ușor dezintegrată prin adăugare de acid clorhidric. Pentru acestea se vor folosi cantități mai mari de carbonat de sodiu și pentru fiecare gram de probă se va folosi o cantitate de 4 g de fondant.

TOPIREA CU HIDROXID ALCALIN

Hidroxizii de sodiu și potasiu sînt fondanți cu mare eficacitate pentru descompunerea mineralelor silicatice. Prin folosirea lor descompunerea are loc la temperaturi cu mult mai joase decît cele necesare pentru topirea cu carbonat de sodiu. Ușurința cu care mineralele silicatice se dizolvă în alcali topiți trebuie privită cu circumspecție, în sensul că fracția reprezentată de mineralele accesorii poate rămîne neatacată, ceea ce face necesară prelungirea duratei de încălzire. Astfel, deși pentru feldspați și alte minerale silicatice este mai mult decît suficientă topirea timp de 5 minute, pentru rocile silicatice se recomandă ca topirea să fie prelungită timp de 1 oră.

Deoarece alcaliile topite sînt deosebit de corosive, topirea lor trebuie să se facă la o temperatură cît se poate de joasă, încălzind creuzetul numai pînă cînd fundul acestuia ajunge la culoarea roșu ușor închis. Cercetări mai vechi recomandau să se folosească în acest scop o lampă cu spirt, iar creuzetul să se așeze într-un ochi rotund tăiat într-o plită de azbest (fig. 3). În felul acesta, părțile superioare ale creuzetului se mențin reci, prevenind „debordarea“ alcaliilor peste marginea superioară a acestuia.

Creuzetele de platină sînt expuse la un atac considerabil de către substanțele alcaline topite, astfel că nu trebuie folosite. S-a sugerat folosirea creuzetelor de argint și de aur, care sînt mult mai slab atacate de alcaliile topite. De notat, însă că și aceste metale sînt expuse la un anumit atac, astfel că argintul sau aurul care sînt introduse în analiză prin folosirea creuzetelor din aceste metale trebuie eliminate ulterior din soluție. Pe de altă parte, trebuie să se aibă în vedere că argintul și aurul au punctele de topire la temperaturile de 960 și, respectiv, 1 063°C, adică mai joase decît ale platinei, din care cauză creuzetele confecționate din aceste metale se pot distruge cu ușurință în cazul unei supraîncălziri.

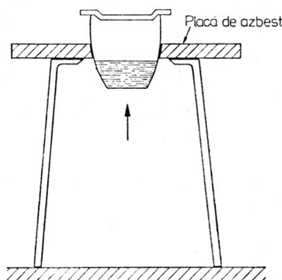


Fig. 3. Aparat pentru topire cu hidroxid alcalin.

La analiza multor roci, pentru topirea cu aceste substanțe se pot folosi creuzete de fier sau nichel. Deși aceste

metale sînt expuse la un atac mai intens, în majoritatea cazurilor creuzetele rezistă la mai multe topiri înainte de a deveni poroase. Ele nu pot fi folosite, însă, pentru determinări în care ferul sau nichelul introduse în topitură deranjează analiza următoare, dar se folosesc frecvent pentru determinarea unor elemente, cum sînt cromul și vanadiul, care formează anioni la stările lor de valență mai mare. Aceste creuzete se folosesc și pentru determinarea silicei printr-o metodă fotometrică, cînd este necesară o descompunere eficientă și rapidă a fracției silicatice.

De notat că atît hidroxidul de sodiu cît și cel de potasiu pot conține urme de apă absorbită, ceea ce face necesar ca ele să fie topite în creuzet înainte de a introduce proba de analizat.

P r o c e d e u. Se curăță creuzetul de nichel sau de fier cu acid clorhidric diluat și încălzit, se clătește cu apă și se usucă pe o placă încălzită. Folosind o balanță, se cîntărește cantitatea de hidroxid de sodiu sau potasiu necesară pentru topire, se pune în creuzet, se acoperă cu un capac și se încălzește lent la o flacără mică timp de cîteva minute. Se lasă apoi să se răcească într-un desicator. Se cîntărește cantitatea de probă de rocă direct pe topitura de hidroxid și apoi se mută creuzetul pe o plită încălzită la temperatura pentru topire. Temperatura plitelor la capacitatea lor maximă de încălzire este de obicei suficientă pentru ca topitura să devină fluidă și să se producă reacția cu proba de analizat. Odată ce pulberea de rocă este complet umezită de alkali, creuzetul se mută pe un ochi tăiat într-o plită de azbest (fig. 3) și se continuă topirea la o flacără mică la durata de timp necesară.

Prin acest procedeu se evită dezavantajul care apare ca urmare a „fumegării“, adică pierderea unei părți din material sub formă de vapori fini, care are loc atunci cînd proba de rocă este amestecată și topită direct cu granule de hidroxid alcalin luate din flaconul de reactiv.

P r o c e d e u. Se pune creuzetul încălzit, dar nu la o temperatură prea mare, culcat într-un pahar de laborator din sticlă (ori din oțel inoxidabil în cazul cînd urmează să se determine silicea) și se acoperă topitura cu apă. Dacă temperatura topiturii este adecvată, se va produce o dezagregare bruscă a ei. În cazul în care nu are loc dezagregarea, se pune paharul într-o baie de apă și se încălzește pînă cînd are loc descompunerea completă, în așa fel încît să nu mai rămînă topitură aderentă la pereții creuzetului.

Pentru determinarea silicei se preferă creuzete de nichel, dar acestea nu vor fi folosite dacă analiza urmărește determinarea ferului, deoarece cînd silicații fuzionează cu hidroxid de sodiu se produce o pierdere de fer [9].

SINTERIZAREA SAU TOPIREA CU PEROXID DE SODIU

Peroxidul de sodiu este deosebit de util pentru analiza mineralelor, pentru că el este singurul fondant care poate fi folosit ușor la descompunerea completă a casiteritului sau cromitului. Mai de mult, unii cercetători aveau tendința să evite folosirea peroxidului de sodiu, pe de

o parte din cauza calității nesigure a acestui reactiv în vremea aceea, iar pe de altă parte datorită acțiunii corosive a acestuia asupra materialelor din care sînt confecționate creuzetele — platină, aur, argint, nichel, fer. Cînd avantajele folosirii peroxidului de sodiu erau evidente, de exemplu în cazul unei analize de silicat care conținea cantități apreciabile de cromit, atunci se foloseau creuzete de fer sau de nichel, care erau abandonate după cîteva determinări.

În anii mai recenți, aceste dificultăți au fost depășite și folosirea peroxidului de sodiu este posibilă pe scară mai largă. De anticipat însă că anumite sorturi de reactivi s-au dovedit a conține calciu și că aceștia trebuie evitați în cazul unor analize complete.

Un procedeu prin care se poate evita atacul excesiv al platinei este de a acoperi creuzetul cu un strat compact de carbonat anhidru de sodiu topit înainte de a adăuga și amesteca fondantul de peroxid de sodiu cu materialul din proba de analizat. Procedeul dă rezultate bune numai dacă topirea amestecului nu durează exagerat de mult. Creuzetele de nichel pot fi protejate de o corodare excesivă printr-o acoperire similară a interiorului creuzetului cu hidroxid de sodiu topit.

Creuzetele de zirconiu s-au dovedit a avea o rezistență superioară față de peroxidul de sodiu topit [10], însă creuzetele vechi din acest metal pot introduce cantități apreciabile de zirconiu în topitură, în special cînd topirile sînt efectuate la temperaturi peste 700°C. Astfel de temperaturi nu sînt, însă, necesare. De exemplu, Rafter și Seelye [11] au constatat că majoritatea mineralelor care apar în rocile silicatice se descompun rapid prin sinterizare cu peroxid de sodiu la o temperatură de $480° \pm 20°$. Topiri la temperaturi de pînă la 540°C se pot realiza în creuzete de platină fără riscul de a se introduce platină în sinterul sau soluția de rocă. Rafter [12] recomandă ca probele care urmează să fie supuse la descompunerea pe această cale să fie măcinate pînă la dimensiunea care să permită trecerea prin sita de 240 mesh; considerăm, însă, că pentru majoritatea rocilor silicatice nu este necesară o măcinare atît de fină, întrucît acestea sînt atacate cu ușurință la dimensiunea de 100 mesh prin sinterizare la temperatura recomandată.

Topiturile sau sinterul de peroxid de sodiu se dezintegrează cu ușurință prin reacția cu apă, rezultînd o soluție puternic alcalină conținînd cea mai mare parte a silicei și aluminiului precum și un reziduu care conține fer, titan și alte metale sub formă de hidroxizi. Dacă analiza are ca scop și determinarea silicei, atunci, ca și în cazul topirii cu hidroxid alcalin, nu trebuie să se folosească recipiente din sticlă, ci din oțel inoxidabil sau din polipropilenă. Reacția peroxidului de sodiu cu apă poate să fie violentă și în nici un caz nu trebuie să se toarne apă direct pe topitura din creuzet, deoarece prin aceasta se produc supraîncălziri locale și s-ar stropi de alcali caustici.

Mod de lucru. Se cîntărește cu grijă o cantitate de aproximativ 0,5 g de probă într-un creuzet de platină, se adaugă 1 g de peroxid de sodiu și se amestecă cu o baghetă de platină. Se curăță cu o perie toate particulele care aderă pe baghetă și se reintroduc în creuzet, apoi se aco-

peră amestecul cu un strat subțire de peroxid de sodiu. Se acoperă creuzetul cu un capac de platină și se transferă într-un cuptor electric reglat pentru temperatura de 500°.

După 10 minute se scoate creuzetul, se lasă să se răcească, apoi se introduce într-un pahar de laborator de 250 ml din polipropilenă sau oțel inoxidabil. Se acoperă cu capacul apoi se toarnă suficientă apă pentru a acoperi sinterul, cu atenție dar nu prea încet. După terminarea reacției, se scot creuzetul și capacul, se clătesc, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas de polipropilenă și se fierbe lent timp de circa 10 minute pentru a descompune peroxizii.

TOPIREA CU OXID DE BOR SAU BORAȚI ALCALINI

Oxidul de bor și acidul boric, deși aparent sînt fondanți care ar părea indicați pentru descompunerea rocilor silicatice, nu s-au folosit niciodată pe scară largă în acest scop. Motivul pare să fie starea extrem de vîscoasă a topiturilor care fac dificil de utilizat aceste substanțe, precum și faptul că borul trebuie îndepărtat ulterior pentru ca analiza să exprime cu mai multă exactitate conținuturile probei.

Utilizarea boraxului (tetraboratului de sodiu), sau a combinațiilor oxidului boric, acidului boric sau boraxului cu carbonat de sodiu a reprezentat un anumit progres în analiza materialelor bogate în alumină, fiind recomandate [13] pentru descompunerea mineralelor cu temperatură de topire ridicată, cum sînt corindonul, și mineralele care conțin crom și zirconiu. Acești reactivi pot fi utilizați, cu bune rezultate, pentru analiza distenului (kyanit), silimanitului și altor alumosilicați.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de aproximativ 1 g de pulbere de aluminosilicat într-un creuzet de platină și se amestecă intim cu 3 g de carbonat anhidru de sodiu și 0,5 g sticlă de borax. Se acoperă creuzetul cu un capac de platină și se încălzește fie deasupra unui bec Bunsen fie într-un cuptor cu muflă la temperatura de circa 650°, timp de 30 minute, pentru a permite degajarea dioxidului de carbon și sinterizarea materialului cu fondantul. Se ridică temperatura treptat, pînă cînd se produce topirea, apoi se continuă încălzirea la circa 1000°C timp de 10 minute, pentru a se realiza descompunerea completă. După aceea, topitura se lasă să se răcească pe peretele interior al creuzetului.

Topiturile realizate cu borat și carbonat se descompun ușor în acid clorhidric diluat, dînd soluții care pot fi evaporate în vederea determinării silicei. Inainte de a începe evaporarea, în soluție se adaugă alcool metilic, cu scopul de a elimina borul sub forma de eter bormetilic volatil. O nereușită a eliminării borului în acest moment va avea ca rezultat determinarea unui conținut ridicat de silice, întrucît o parte din bor va fi captat de silice la deshidratare și se va pierde ulterior la evaporarea silicei (deja cîntărită) cu acid sulfuric. De notat că evaporarea cu alcool metilic nu este necesară dacă silicea urmează să fie determinată fotometric, deoarece borul nu interferă nici în cazul aplicării metodei cu silicomolibdat nici în metoda albastrului de molibden.

Biskupsky [6] a sugerat să se folosească la descompunerea rocilor și mineralelor silicatice un fondant compus din acid boric și fluorură de litiu. Prin topire se formează tetraborat de litiu, în timp ce silicea este eliminată ca tetraflorură volatilă. Atît borul cît și excesul de fluorură se îndepărtează prin încălzirea topiturii cu acid sulfuric concentrat. Avantajele acestui procedeu ar fi scurtarea timpului de topire la 12—13 min, precum și descompunerea fără dificultate a mineralelor greu fuzibile, cum sînt zirconul, sillimanitul, topazul, spinelul, corindonul, rutilul, distenul și altele.

Mod de lucru. Se amestecă 2 g de acid boric cu 3 g de fluorură de litiu, într-un creuzet de platină. Se pune o cantitate de 0,5 g de pulbere din materialul de analizat într-o mică adîncitură creată în acest amestec și se acoperă cu amestecul fondant, bătînd ușor marginile creuzetului cu degetul. Se acoperă cu un capac de platină și se încălzește timp de 2—3 minute deasupra unei flăcări mici. Se crește treptat temperatura, în final ținîndu-se creuzetul timp de 10 minute deasupra flăcării maxime a unui bec Meker. Se lasă să se răcească. Se adaugă 10 ml de acid sulfuric concentrat și se încălzește lent pînă cînd din topitură nu se mai degajă bule de gaz. Se continuă încălzirea la temperatură crescîndă pînă la degajarea abundentă a vaporilor de acid sulfuric timp de 2—3 minute. Se lasă să se răcească, apoi se transferă creuzetul și capacul într-un pahar de laborator conținînd 250 ml de apă și se fierbe timp de 10—15 min, cu 5 ml acid clorhidric sau acid azotic pînă cînd se obține o soluție completă.

Ignamells [14, 15] recomandă folosirea metaboratului de litiu ca fondant adecvat pentru descompunerea rocilor silicatice în vederea determinării siliciului, fosforului, ferului, titanului, manganului, nichelului și cromului prin spectrofotometrie. Sodiul și potasiul pot fi determinate prin flam-fotometrie [16], iar celelalte elemente se determină din soluție prin spectrografia de emisie, prin aceasta realizîndu-se de fapt, o analiză completă (fără FeO_2, CO_2, H_2O și unii componenți minori) a cantității de probă supusă analizei (v. capitolul 5).

PROCEDEE DE DESCOMPUNERE COMBINATE

ANALIZA AURULUI ȘI ARGINTULUI PRIN DOCIMAZIE

Docimazia este termenul utilizat pentru determinarea prin procedee pirometalurgice a aurului și argintului din roci, minereuri, concentrate și lingouri. Procedeul implică mai multe operații, între care „topirea în creuzet“, „scorificarea“ și „cupelarea“.

Topirea în creuzet este stadiul inițial, în care materialul este topit împreună cu carbonat de sodiu sau cu un amestec de carbonat de sodiu și borax, la care se adaugă un oxid de plumb (de regulă miniu — Pb_3O_4) și un agent reducător — mangal, făină de var (praf de calcar) sau tartru. Sînt necesare măsuri speciale în cazul probelor de minereuri piritoase care conțin arsen sau telur; în timpul topirii acestora, oxidul de plumb este redus la starea de plumb metalic, care se strînge sub forma unei globule la baza creuzetului, în care se concentrează și conținuturile de aur și argint.

Scorificarea, adică topirea oxidantă a globulei de plumb, efectuată pentru îndepărtarea impurităților prezente, are ca rezultat reducerea dimensiunii globulei.

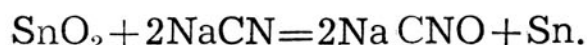
Această globulă de plumb își reduce dimensiunea prin procesul de scorificare, care este o topire oxidantă a globulei de plumb, efectuată cu scopul de a elimina impuritățile prezente.

În operația de cupelare, globula, redusă la 15—20 g în greutate, se pune într-o cupelă încălzită de făină de oase sau de magneziu, care absoarbe oxidul de plumb format prin topirea oxidantă ulterioară pînă cînd, în final, rămîne un mic strat (sau o „globulă“) de aliaj de aur și argint. Acesta poate fi cîntărit, iar aurul și argintul pot fi separate și determinate.

Aceste procedee au fost revizuite și extinse pentru determinarea și a metalelor platinice, dar în esență ele rămîn ceea ce au fost dintotdeauna — încercări constînd dintr-o simplă manipulare asociată cu o judecată subtilă, bazată pe o practică îndelungată. Deși se folosesc încă pe scară largă la analiza minereurilor, ele sînt înlocuite din ce în ce mai mult de spectrofotometria de absorbție atomică și de analiza prin activarea neutronilor.

FONDANȚI ÎN AMESTEC

Pentru determinarea anumitor elemente chimice se folosesc o serie de fondanți și procedee de sinterizare speciale. Astfel, pentru determinarea metalelor alcaline se folosește un amestec de carbonat de calciu și clorură de amoniu (procedeul Lawrence Smith, descris în detaliu în prima ediție, dar considerat în prezent depășit). Pentru recuperarea staniului prezent sub formă de cassiterit se utilizează iodură de amoniu (v. cap. 40 — Staniu); alți fondanți speciali sînt cianurile alcaline, utilizate pentru descompunerea cassiteritului:



$$SnO_2 + 2NaCN = 2NaCNO + Sn.$$

Pentru convertirea arsenului, stibiului și staniului în tiosărurile lor se folosește un amestec de sulf elementar și carbonat de potasiu.

Niciunul dintre procedee nu are o aplicație directă în analiza rocilor silicatice.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. LANGMYHR F. J. and SVEEN S., *Anal. Chim. Acta* (1965) **32**, **1**.
2. MAY I. and ROWE J. J., *Anal Chim. Acta* (1965) **33**, 648.
3. ANTWEILER J. C., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 424-B (1961), p. 322.
4. LANGMYHR F. J., *Anal. Chim. Acta* (1967) **39**, 516.
5. CHEAD A. C. and SMITH G. F., *J. Amer. Chem. Soc.* (1931) **53**, 483.
6. BISKUPSKY V. S., *Anal Chim. Acta* (1965) **33**, 333.
7. FINN A. N. and KLEKOTKA J. F., *Bur. Std. J. Res.* (1930) **4**, 813.
8. HOFFMAN J. I., *J. Res. Nat. Bur. Std.* (1940) **25**, 379.
9. BENNETT H., EARDLEY R. P. and THWAITES I., *Analyst* (1961) **86**, 135.
10. BELCHER C. B., *Talanta* (1963) **10**, 75.
11. RAFTER T. A. and SEELYE F. T., *Nature* (1950) **165**, 317.
12. RAFTER T. A., *Analyst* (1950) **75**, 485.
13. BENNETT H. and HAWLEY W. G., *Methods of Silicate Analysis*, Academic Press, 1965 (2nd ed.), p. 41.
14. INGAMELLS C.O., *Talanta* (1964) **11**, 665.
15. INGAMELLS C. O., *Analyt. Chem.* (1966) **38**, 1228.
16. SUHR N. H. and INGAMELLS C. O., *Analyt. Chem.* (1966) **38**, 730

4. SCHEMA CLASICĂ DE ANALIZĂ A ROCILOR SILICATICE

În schema clasică de analiză a rocilor silicatice se are în vedere, întotdeauna, determinarea conținutului total din cei 13 constituenți mai frecvenți în aceste roci. Dintre acești constituenți, metalele alcaline se determină din cote separate de probă pregătită pentru analiză, așa cum se procedează cu umiditatea, apa totală și ferul feros. Majoritatea analiștilor preferau să determine pe cote separate și manganul, titanul, fosforul și ferul total, astfel că din ceea ce se numea „porția principală" rămîneau de determinat numai silicea, „amestecul de oxizi", calciul și magneziul. Cînd se dispunea doar de o cantitate mică de probă de rocă silicatică, cota folosită pentru determinarea umidității era introdusă în „porția principală" din care se determinau elementele, în cea din care se determina ferul total și, uneori, în cota care servea la determinarea titanului. Stronțiul, cînd este prezent în cantități mai mari (decît „în urme") era precipitat ca oxalat, apoi era separat și determinat gravimetric.

Una dintre cele mai severe critici care i se face schemei clasice este că orice eroare ce se produce la determinarea unora dintre constituenți — fer, titan sau fosfor —, de exemplu, se reflectă într-o eroare similară în conținutul de aluminiu, care se obține, întotdeauna, prin diferență. Chiar numai pentru acest singur motiv, atunci cînd se mai folosește încă separarea clasică, determinarea ferului titanului și fosforului trebuie făcute pe cote separate de probă.

Acest capitol este consacrat, în principal, analizei porției principale, adică determinării silicei, determinării totalului elementelor prin precipitare cu amoniac (cunoscute sub denumirea colectivă de „suma oxizilor", „grupa amoniacului" sau de „precipitat R_2O_3"), împreună cu calciul și magneziul. În schema clasică inițială de analiză manganul apare parțial cu magneziul în precipitatul de fosfat și parțial cu ferul și alte elemente în precipitatul de amoniu [2]. Au fost concepute procedee de a colecta tot manganul într-o fracție, dar rezultatele nu sînt pe deplin satisfăcătoare. Cromul, vanadiul, zirconiul și alte elemente precipită și ele cînd se folosește amoniac, or cînd acestea sînt prezente în

cantități mai mari decît urme pot introduce erori în ceea ce privește conținutul de aluminiu înregistrat.

În fig. 4 este reprezentată schema unei analize în care se folosește 1 g de rocă silicatică măcinată. În mare, schema și unele metode folosite sînt cunoscute din secolul al XIX-lea, dar de atunci au avut loc multe îmbunătățiri, îndeosebi pe linia procedeelor de concentrare, ca urmare a cunoștințelor și experienței acumulate în timp.

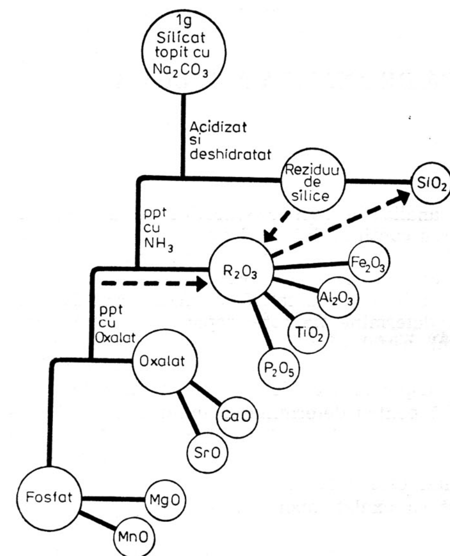


Fig. 4. Schema clasică de analiză a porției principale.

DESCOMPUNEREA PROBEI

Modul de lucru. O cantitate de 1 g de pulbere de rocă silicatică se pune într-un creuzet de platină cu o capacitate de circa 25 ml, se adaugă 3—5 g de carbonat de sodiu anhidru (vezi capitolul 3 — Topirea cu hidroxid alcalin) și se amestecă cu o baghetă de platină sau de sticlă. Se șterge cu peria, și se reintroduc în creuzet toate particulele de rocă și de fondant de pe baghetă, se acoperă cu un capac de platină. Se încălzește materialul deasupra unui bec Bunsen sau într-un cuptor electric pînă la culoarea roșu închis (cuptorul se reglează la 700°C) și se menține la această temperatură timp de circa 30 minute. Apoi se continuă lent încălzirea pînă la circa 1 000°, menținîndu-se la această temperatură timp de încă 30 minute și, în sfîrșit, se transferă creuzetul pe un bec Meker (fără flacără) sau într-un cuptor electric reglat pentru temperatura de 1 200°C și se menține la această temperatură timp de încă 10 minute. Se lasă apoi creuzetul să se răcească răsucindu-l cu un clește platinat, în așa fel încît topitura să se solidifice sub forma unui strat pe pereții creuzetului. Se umple creuzetul cu apă aproape pînă la partea superioară, se adaugă 2 sau 3 picături de etanol și se lasă așa peste noapte. În ziua următoare se tranvazează soluția și reziduul din creuzet într-o capsulă mare de platină (cu diametrul de circa 15 cm), se spală creuzetul cu apă și se pune la o parte. În prezența unui con-

ținut ridicat de mangan, topitura se colorează în verde datorită manganului alcalin, dar fenomenul este împiedicat de etanolul care a fost adăugat.

Acest procedeu servește la descompunerea completă a tuturor mineralelor prezente în rocile silicatice. După cum s-a menționat în capitolul 3, cantitatea de carbonat de sodiu folosită este considerată, în prezent, prea mare, astfel că ea poate fi redusă, aplicînd, de exemplu, procedeul sinterizării descris de Hoffman [2], după cum urmează:

Se cîntărește o cantitate de 0,5 g pulbere din proba de rocă silicatică și 0,5 g de carbonat anhidru de sodiu într-o capsulă de platină de 75 ml și se amestecă materialul cu o baghetă de sticlă. Dacă proba de rocă conține mult fer feros, atunci se adaugă și 0,05 g de azotat de potasiu. Amestecul realizat se strînge, cu ajutorul unei pensule, în centrul capsulei, apoi se întinde sub forma unui disc cu diametrul de circa 3 cm. Acest amestec se acoperă, cît mai uniform posibil, cu încă 0,5 g de carbonat anhidru de sodiu. Se introduce capsula într-un cuptor electric cu muflă și se încălzește, la început mai lent apoi mai puternic, pînă la temperatura de 1 200°C. Se menține capsula la această temperatură timp de 15 minute, apoi se lasă să se răcească, acoperită, pentru a preveni pierderea de material datorită contracției din timpul răcirii, cînd pot sări fragmente din materialul luat în analiză. Avantajele acestei metode de descompunere au fost menționate în capitolul 3. Ea și-a găsit aplicație și în tehnologia sticlei, fiind recomandată cu insistență de Chirnside [3]. Pentru descompunerea porției principale se poate folosi și un sinter de peroxid de sodiu într-un creuzet de platină. Trebuie să se dea atenție obținerii unui peroxid de sodiu de bună calitate, fără calciu. Procedeul de descompunere este prezentat în detaliu la pag. 35.

DETERMINAREA SILICEI

SEPARAREA ȘI COLECTAREA SILICEI

Peste materialul din proba de rocă silicatică, descompusă prin procedeul descris anterior, se adaugă acid clorhidric, apoi soluția de clorură se evaporă pînă la uscare. Mulți analiști preferă să folosească pentru această evaporare capsule de platină, dar se pot folosi și capsule de porțelan. Cea mai mare parte a silicei prezente în soluție se recuperează prin deshidratare și filtrare, în filtrat rămînînd aluminiul, ferul, alcaliile și elementele alcalino-pămîntoase, împreună cu o neînsemnată parte din silice. În schema clasică de analiză, filtratul se pune din nou în vasul de platină pentru a se repeta evaporarea și deshidratarea, adică de a recupera fracția de silice rămasă. După această repetare a evaporării, în soluție rămîn numai cîteva miligrame de silice,

care nu mai pot fi recuperate printr-o a treia evaporare. Prin adăugare de amoniac, aceste urme de silice vor precipita împreună cu fierul, aluminiul, titanul și alte elemente.

În procedeul descris de Hoffman [2], evaporarea și deshidratarea silicei se fac în capsula de platină de 7,5 ml folosită pentru descompunere, iar fracțiile de silice recuperate prin filtrare se reintroduc în capsulă pentru topire și un nou tratament.

Mod de lucru. Se acoperă capsula de platină cu sticlă mare de ceas. Se împinge capacul ușor la o parte și se adaugă cu grijă 15 ml de acid clorhidric concentrat. Se readuce capacul în poziția de acoperire completă și se așteaptă cîteva minute pînă cînd se termină reacția intensă.

Se adaugă 5 ml de acid clorhidric concentrat în creuzetul de platină folosit la descompunerea probei, se acoperă cu o sticlă mică de ceas și se introduce cu totul într-o baie de apă pentru 10 minute. Se lasă să se răcească, apoi se spală cu un jet de apă resturile rămase în capsula mare de platină. Se șterge marginea exterioară a creuzetului cu hîrtie de filtru umezită pentru a strînge toate urmele de silice care au aderat la el, se introduce această bucată de hîrtie în soluția din capsulă. Dacă se folosește același creuzet pentru calcinarea precipitatului de silice, atunci se arde creuzetul deasupra unui bec Meker, se lasă să se răcească, se cîntărește după exact 25 minute, apoi se pune la o parte pînă la o nouă folosire.

Notă. Creuzetele de platină-iridiu, deși sînt adecvate pentru topirea carbonatului de sodiu, nu se vor folosi pentru calcinare, deoarece pierd din greutate la temperaturi ridicate.

Se ia capacul, se spală cu apă, și apoi se pune deasupra capsulei. Se transferă capsula pe o baie de apă și se încălzește pînă cînd se observă că nu se mai produce o efervescență, se clătește sticla de ceasornic și se dă la o parte, apoi se evaporă soluția pînă la uscare, pe baia de apă. Pe măsură ce ultimele urme de apă și acid sînt îndepărtate, culoarea galben intens a reziduului trece la o nuanță mai palã. După aceea se verifică dacă acidul clorhidric a fost eliminat complet, folosind un dop de la o sticlă de amoniac. După ce se constată că nu se mai degajă gaz de clorură de amoniu, se lasă capsula pe baia de apă timp de 30 minute.

Se ia capsula de pe baia de apă, se lasă să se răcească și se adaugă 10 ml de acid clorhidric concentrat, balansînd capsula pentru ca tot reziduul să fie umezit de acid. Se clătește sticla de ceas și marginile capsulei, adăugînd suficientă apă pentru a se ajunge la un volum total de circa 100 ml. Se agită soluția cu o baghetă de sticlă și se încălzește pe o baie de abur pînă cînd toate sărurile solubile se dizolvă, rămînînd numai un reziduu gelatinos de silice.

Se colectează reziduul de silice pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate medie și se spală de cel puțin șase ori cu apă rece și de două ori cu apă fierbinte, pentru a îndepărta toate clorurile solubile din reziduu. Se spală filtratul cu apă, se toarnă înapoi în capsula mai mare de platină, se pune capsula pe baia de apă și se evaporă din nou pînă la uscare. În timpul încălzirii în vederea evaporării, se sfărîmă

toate cristalele de clorură de sodiu cu capătul aplatizat al unei baghete de sticlă. Cînd toată apa și tot acidul clorhidric au fost eliminate, se transferă capsula într-un cuptor electric și se usucă la temperatura de 105—110° timp de 1 oră.

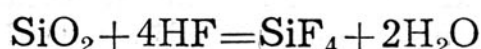
Se umezește reziduul cu 10 ml de acid clorhidric concentrat și se dizolvă sărurile de clor în circa 100 ml de apă, ca și mai înainte. Se colectează reziduul fin, constînd în mare parte din silice, pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală cu apă mai întîi rece, apoi caldă și apoi fierbinte, cum s-a arătat mai înainte. Se șterge cu grijă capsula mare de platină cu o hîrtie de filtru umezită, pentru a colecta urmele de silice care aderă pe metal, și se pune hîrtia peste reziduul din pîlnia de filtrare înainte de spălare.

Se păstrează filtratul combinat și lichidul ce a rezultat de la spălare pentru analiza următoare.

CALCINAREA ȘI VOLATILIZAREA SILICEI

Reziduurile de silice conțin mici cantități de fer, aluminiu; în cantități și mai mici sînt prezente și alte elemente — titan, zircon și fosfor. Prezența calciului, magneziului, stronțiului și beriliului este puțin probabilă și, dacă spălarea a fost făcută în mod corect și adecvat, este puțin probabilă și prezența elementelor alcaline.

Greutatea totală a reziduului de silice se determină după ardere în creuzetul de platină. Silicea este eliminată prin evaporare cu acid fluorhidric și acid sulfuric:



$$SiO_2+4HF=SiF_4+2H_2O$$

Ferul, aluminiul și alte elemente prezente în cantități mici se transformă în sulfați, dar în cazul unei calcinări puternice acestea se transformă din nou în oxizi. Diferența în greutate corespunde silicei care se pierde prin evaporarea cu acid fluorhidric. Sînt necesare și mici corecții, ținînd seama de urmele de silice rămase în hîrtia de filtru și de cea care rămîne ca reziduu nevolatilizat în acidul fluorhidric. La gradele actuale de calitate a acidului fluorhidric această corecție trebuie să fie foarte mică, ridicîndu-se la nu mai mult de 1 mg. Inainte de a calcula conținutul de silice din proba supusă analizei, trebuie adăugat „urmele de silice care se recuperează din precipitatul de amoniac în ultimul stadiu al analizei.

Mod de lucru. Se curăță și se calcinează pe un bec Meker un creuzet de platină cu capacitatea de 25—30 ml, apoi se cîntărește. Se pun în el bucățile umezite de hîrtie de filtru care conțin reziduuri de silice și se usucă cu grijă deasupra unei flăcări mici sau într-un cuptor electric. Se lasă să se răcească, se amestecă cu 4—5 picături de acid sulfuric 20 N și se continuă încălzirea la o flacără joasă, pînă cînd hîrtia arde, rămînînd un reziduu alb. Se trece creuzetul deasupra unui arzător Meker, se acoperă cu un capac de platină — puțin deplasat față de poziția acoperit total — și se încălzește puternic timp de 20 minute. Se lasă să se răcească într-un desicator și se cîntărește după exact 25 mi-

nute. Se repetă arderea pentru încă 10 minute, se răcește și se cîntărește ca mai înainte; arderea se repetă dacă este necesar pînă se obține o greutate constantă.

Se umezește reziduul cu 1 ml de apă și se adaugă 5 picături de acid sulfuric 20N și 10 ml de acid fluorhidric concentrat. Se transferă creuzetul pe o plită și se evaporă silicea și acidul fluorhidric în exces. Către sfîrșitul evaporării se ridică temperatura pentru a se elimina acidul sulfuric liber. Se lasă să se răcească. Se trece creuzetul pe un suport triunghiular de cuarț și se încălzește deasupra unui bec Bunsen, pentru a descompune sulfații, apoi deasupra unui bec Meker pînă se obține o greutate constantă. Pierderea în greutate reprezintă fracția principală de silice necorectată. Se pune creuzetul la o parte, pentru arderea precipitatului de amoniac.

Pentru stabilirea corecției se transferă hîrtiile de filtru, în număr egal cu cele folosite la determinarea silicei, într-un creuzet de platină curat și cîntărit, de pe care s-a dat jos funinginea și se arde deasupra unui arzător Meker. Se lasă creuzetul să se răcească și apoi se cîntărește reziduul obținut. Aceasta dă greutatea cenușii hîrtiei de filtru. Acum se adaugă 5 picături de acid sulfuric 20N și 10 ml de acid fluorhidric concentrat, se trece creuzetul pe o plită și se evaporă acizii fluorhidric și sulfuric, ca la evaporarea silicei. În final se calcinează deasupra unui arzător Meker, se răcește și se cîntărește. De obicei se constată o mică creștere în greutate după calcinare, corespunzînd sumei aritmetice a pierderii prin volatilizarea silicei din cenușa hîrtiei de filtru și cîștigului în greutate reprezentată de reziduul nevolatil din acidul fluorhidric. Creșterea totală în greutate trebuie adăugată la valoarea obținută anterior pentru silice.

DETERMINAREA „SUMEI OXIZILOR"

PRECIPITAREA OXIZILOR

Oxizii metalelor sînt precipitați din filtratul pentru determinarea silicei, adăugînd amoniac la soluția fierbinte pînă cînd aceasta devine alcalină (la un pH în jurul lui 7), schimbînd culoarea la roșu de metil sau purpuriu de bromcrezol. Ferul, aluminiul, fosforul, zirconiul, vanadiul, și cromul precipită împreună cu un număr de alte elemente prezente doar în cantități minore sau sub formă de urme, între care beriliul, galiul, indiul, thoriul, scandiul și elementele rare. Nichelul, cobaltul și zincul, prezente în cantități foarte mici în majoritatea rocilor silicatice, nu precipită, ci însoțesc calciul, stronțiul și magneziul în filtrat. Dacă nichelul este prezent în cantități mai mari decît sub formă de urme, atunci o parte din el va fi prins în precipitatul cu amoniac [4].

În precipitatul de amoniac vor fi antrenate și mici cantități de calciu și magneziu, dar acestea se recuperează dizolvînd precipitatul în acid clorhidric diluat, care apoi se reprecipită cu amoniac.

Deși aluminiul precipită în masă cu amoniac, se mai găsesc, totuși, mici cantități din acest element („urme de aluminiu") în filtrate, care pot fi recuperate și adăugate la precipitatul cu amoniac.

Manganul în cantități mici nu precipită, de regulă, cu amoniac, ci trece în filtratul alcalin și este precipitat ulterior ca fosfat împreună cu magneziul. Cînd este prezent în cantități mai mari, manganul se împarte între cele două fracții, partea cea mai importantă precipitînd cu magneziul. S-a exprimat părerea că manganul precipită cu reactivi din grupa amoniului dacă se adaugă agenți oxidanți. Holt și Harwood [5] au folosit în acest scop apă de brom, iar Hillebrand a folosit persulfat de amoniu [6]. Niciunul dintre procedee nu dă un precipitat complet de mangan [1]. Utilizarea agenților oxidanți, cum este persulfatul, determină trecerea cromului la o stare de valență superioară, care nu mai precipită apoi cu amoniac. În plus, prin adăugarea agenților de oxidare crește dificultatea de a regla *p*H-ul soluției. După opinia autorului, cel mai simplu și eficient procedeu este să se colecteze manganul care precipită odată cu magneziul și apoi el să fie determinat fotometric din reziduul fosfatic. Aceasta face posibil ca odată cu determinarea manganului total într-o porție de probă, să se calculeze fracția minoră din precipitatul cu amoniac. Cantitatea de mangan colectată din precipitatul de oxalat poate fi ignorată, în general. Prin îndepărtarea manganului, după precipitarea cu un reactiv din grupa amoniacului, prin tratare cu apă de brom sau prin co-precipitare cu zirconiu, așa cum au procedat Peck și Smith [7], nu se realizează mare lucru, deoarece și așa cantitatea mică de mangan încorporată în precipitatul de amoniac va trebui determinată.

Mod de lucru. Se adaugă 5 ml de acid clorhidric diluat la amestecul constituit din filtrat și apa care a servit pentru îndepărtarea silicei (pentru rocile bogate în magneziu se adaugă 10 ml) și soluție concentrată de amoniac, pînă cînd se formează un precipitat ce se dizolvă doar prin amestecare. Se încălzește soluția pînă la fierbere, se adaugă cîteva picături de soluție indicator de bromcresol și se continuă apoi adăugarea amoniacului pînă se realizează o precipitare completă și pînă cînd lichidul supernatant (care plutește la suprafață) a căpătat culoarea purpurie. Se va evita un exces de amoniac.

La rocile care conțin mult fier, punctul final al reacției devine obscur și este bine să se adauge amoniac pînă cînd practic precipitarea este completă înainte de a adăuga o ultimă picătură de soluție indicator. Culoarea indicatorului poate fi observată în timp ce acesta este amestecat cu soluția. Se încălzește soluția din nou pînă la punctul de fierbere și se lasă precipitatul să se stabilizeze întrucîtva. Dacă lichidul supernatant nu are culoarea purpurie, se mai adaugă amoniac, picătură cu picătură, pînă cînd se ajunge la această culoare. Se introduce în soluție o hîrtie de filtru macerată și se lasă să stea 1 minut.

Se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru cu porozitatea mare și se spală de șase ori cu o soluție conținînd 20 g/l azotat de amoniu și se aduce la starea alcalină cu amoniac, pînă cînd ajunge la culoarea purpurie de bromcresol. Se păstrează filtratul și apa de spălare. Se transferă hîrtia de filtru și reziduul înapoi în paharul în care s-a făcut precipitarea, se adaugă 50 ml apă și 15 ml acid clorhidric concentrat. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se încălzește pe o baie de apă pînă cînd se realizează o dizolvare completă apoi se diluează cu apă pînă la cantitatea de 250—300 ml. Se precipită din nou cu amoniac, așa cum s-a arătat mai înainte, se colectează precipitatul de amoniac pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală tot ca mai înainte. Se combină filtratul și apa rezultată de la spălare cu acelea obținute de la prima precipitare cu amoniac și se păstrează pentru etapele următoare ale analizei. Se transferă hîrtia de filtru în creuzetul de platină care s-a folosit anterior pentru volatilizarea silicei.

RECUPERAREA „URMELOR DE ALUMINIU"

Cantitatea mică de aluminiu prezentă în filtrat după precipitarea cu amoniac poate fi recuperată prin evaporarea soluției pînă scade la un volum mic, urmată de reprecipitare cu amoniac. Dacă s-a adăugat persulfat de amoniu, atunci în filtrat a trecut și cromul, astfel că și acesta va fi colectat odată cu urmele de aluminiu.

Mod de lucru. La amestecul constituit din filtrate și apele rezultate de la spălare se adaugă acid clorhidric concentrat, prin picurare, pînă cînd soluția devine acidă, apoi se mută paharul pe o baie de abur sau pe un fierbător și se evaporă pînă cînd volumul ajunge la circa 200 ml. Apoi se adaugă amoniac concentrat, picătură cu picătură, pînă cînd soluția devine alcalină (culoarea roșie a bromcresolului); se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se fierbe în baia de abur timp de 10 minute. Urmele de aluminiu formează o mică cantitate de precipitat gelatinos, Se colectează acest precipitat pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală de patru sau cinci ori cu soluția de azotat de amoniu, se dizolvă în acid clorhidric diluat și se reprecipită cu amoniac. Se colectează precipitatul, ca mai înainte, se spală bine și se adaugă la precipitatul cu amoniac aflat în creuzet. Se păstrează o parte din amestecul alcătuit din filtrate și apa cu care s-a spălat, pentru determinarea calciului și magneziului.

CALCINAREA OXIZILOR

Precipitatul cu amoniac se topește în creuzetul folosit la volatilizarea silicei care mai conține mici cantități de fier, aluminiu și alte elemente co-precipitate cu silicea. Opiniile în ceea ce privește cea mai adecvată temperatură de calcinare diferă. Conversia oxidului feric în magnetit la temperaturi de peste 1100°C a făcut pe unii autori să considere că aceasta este temperatura maximă care trebuie folosită. Se știe, însă, că alumina nu se deshidratează complet la această tempera-

tură şi din acest motiv alţi autori au recomandat temperatura de 1200°C. Pentru precipitatele cu amoniac, constituite în cea mai mare parte din alumină, această temperatură, de 1200°, poate fi folosită în adevăr, dar pentru precipitatele bogate în fer o astfel de temperatură va fi folosită numai dacă se poate asigura o atmosferă oxidantă.

Mod de lucru. Se calcinează hîrtiile de filtru în creuzetul de platină şi, folosind un bec Bunsen cu flacără mică, se arde cărbunele rezultat la o temperatură scăzută. Se măreşte flacăra şi se încălzeşte în creuzetul neacoperit, deasupra flăcării maxime a arzătorului, timp de 30 minute. Se transferă creuzetul într-un cuptor cu muflă şi se încălzeşte la o temperatură constantă de 1200°. Dacă nu se dispune de o muflă cu flacără oxidantă, se foloseşte un arzător Meker cu flacără, avînd grijă ca, pe cît este posibil, flacăra să nu afecteze părţile superioare ale creuzetului acoperit parţial.

RECUPERAREA „URMELOR DE SILICE"

Oxizii calcinaţi sînt deosebit de refractari după calcinarea la o temperatură de 1200°C. Ei pot fi trecuţi, totuşi, în soluţie prin topire cu pirosulfat de potasiu. Din amestecul de oxizi se poate recupera, de obicei, o mică cantitate de silice, aşa-numitele „urme", prin filtrare şi determinare după procedeul prezentat mai înainte. Dacă este necesar, din soluţia sulfatică pot fi determinate fotometric şi elementele fer, titaniu, vanadiu şi fosfor, deşi, după cum s-a subliniat anterior, aceste determinări se fac mai bine pe cote separate de material.

Mod de lucru. După cîntărirea amestecului de oxizi, se adaugă 6—7 g de pirosulfat de potasiu, se acoperă creuzetul cu un capac de platină bine etanşat şi se topeşte lent deasupra unei flăcări mici a becului Bunsen timp de cel puţin o oră. (Nu se foloseşte o flacără prea mare pentru că aceasta ar determina pierderea rapidă a trioxidului de sulf din topitură).

Apoi creuzetul se încălzeşte la flacără maximă a becului Bunsen timp de 5—10 minute, după care se lasă să se răcească. Se introduce creuzetul într-un pahar de laborator şi se adaugă 100 ml de acid sulfuric 4N. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas şi se transferă pe o baie de apă pe care se ţine pînă cînd topitura solidă s-a dezintegrat complet. Se spală şi se dau la o parte creuzetul, capacul şi sticla de ceas.

Se mută paharul pe o plită, se evaporă pînă cînd acidul sulfuric fumegă şi se lasă să fumege intens timp de 10 minute. Se lasă să se răcească. Se diluează cu atenţie, adăugînd circa 100 ml apă şi se lasă să se dizolve pe o baie de abur pînă cînd tot materialul solubil trece în soluţie. În acest stadiu trebuie să se obţină o soluţie limpede în care se pot observa cîteva miligrame de silice sub forma de reziduu. Se colectează acest reziduu pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate medie, se spală cu apă rece şi se determină silicea prin volatilizare cu acid fluorhidric şi acid sulfuric, aşa cum s-a mai arătat anterior. Se

combină filtratul și apa cu care s-a spălat și se diluează în volum într-un balon gradat de 200 ml pentru determinarea sumei elementelor fer, titaniu etc., dacă se cere acest lucru.

DETERMINAREA ALUMINIULUI PRIN DIFERENȚĂ

Conținutul de aluminiu din proba de analizat determinat prin metoda diferențială se obține prin scăderea din suma oxizilor, exprimată în procente din proba analizată, a sumei celorlalte elemente prezente, determinate fiecare separat: ferul total, calculat ca Fe_2O_3; titaniul, calculat ca TiO_2; fosforul, calculat ca P_2O_5; vanadiul, calculat ca V_2O_3; cromul, calculat ca Cr_2O_3; zirconiul, calculat ca ZrO_2; manganul prezent în reziduu, calculat ca Mn_3O_4; urmele de silice calculate ca SiO_2 (celelalte elemente rareori sînt prezente în cantități suficiente pentru a fi calculate în acest fel).

DETERMINAREA CALCIULUI

Calciul se separă din filtratele care rămîn după colectarea „urmelor de aluminiu“ prin precipitare ca oxalat de calciu. De notat că odată cu calciul va precipita și majoritatea stronțiunui prezent în proba folosită pentru analiză. Deși schema clasică de analiză a rocilor silicatice prevede o separare și determinarea separată a stronțiului, metoda este considerată inadecvată; pentru determinarea stronțiului, se recomandă metoda spectroscopiei de absorbție atomică pe o cotă separată de probă (vezi capitolul 41). De fapt cantitatea de stronțiu prezentă în majoritatea rocilor silicatice nu introduce erori însemnate la determinarea calciului prin precipitarea lui ca oxalat, și pentru cele mai multe roci nu este necesară determinarea separată a stronțiului coprecitat.

Mod de lucru. Amestecul de filtrare și ape de spălare care au rezultat de la recuperarea urmelor de aluminiu totalizează un volum de circa 300 ml. Se aduce această soluție la starea alcalină, adică la culoarea purpurie a soluției indicatoare de bromcrezol, și se încălzește pînă la fierbere. Se dizolvă 5 g oxalat de amoniu în 100 ml apă fierbinte și se adaugă la soluție. Se fierbe din nou soluția, se ține pe o baie de apă timp de 10 minute pentru concentrare, apoi se lasă să stea în vas peste noapte.

Se colectează oxalatul de calciu precipitat pe o hîrtie de filtru cu porozitate fină și se spală de 5 ori cu o soluție rece conținînd 1 g de

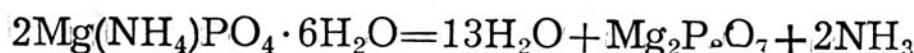
oxalat de amoniu per litru. Se păstrează filtratul și apele cu care se spală. Se toarnă precipitatul (prin clătire) înapoi în paharul folosit pentru precipitare și se dizolvă prin încălzire cu 5 ml de acid clorhidric concentrat și 100 ml apă. Se încălzește soluția pînă la fierbere și se filtrează din nou, colectînd filtratul într-un pahar curat de 400 ml și se spală hîrtia de filtru de 7—8 ori cu apă caldă.

Se adaugă 2 g de oxalat de amoniu dizolvat în circa 50 ml apă caldă, apoi în continuare se adaugă soluție concentrată de amoniac pînă cînd se formează un precipitat slab care nu se redizolvă prin agitare. Se limpezește acest precipitat cu 2 picături de acid clorhidric concentrat, se încălzește soluția pînă la fierbere și se precipită oxalatul de calciu adăugînd soluție de amoniac 4N pînă cînd soluția devine alcalină trecînd la culoarea roșu-metil sau purpuriu (de bromcresol). Se mută paharul pe baie de apă în care se ține 30 minute, apoi se lasă să se răcească și să stea 3—4 ore, sau peste noapte. Se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală de șase ori cu soluție de oxalat de amoniu. Se amestecă filtratul și apa de spălare cu cele obținute de la prima precipitare a oxalatului de calciu și se păstrează pentru determinarea magneziului.

Se transferă hîrtia de filtru și conținutul într-un creuzet de platină curat, calcinat și cîntărit și se usucă într-un cuptor electric reglat pentru temperatura de 105°C, sau deasupra unei flăcări foarte mici. Se arde hîrtia de filtru deasupra unui bec Bunsen pînă la incandescență la roșu închis, apoi se arde deasupra arzătorului Meker la flacără mare. Se răcește și se cîntărește ca, oxid de calciu (CaO). Reziduul de oxid de calciu este higroscopic și dacă se dispune de un cuptor cu muflă, atunci creuzetul poate fi calcinat la o temperatură de 500°C iar reziduul poate fi calculat sub formă de carbonat de calciu.

DETERMINAREA MAGNEZIULUI

Magneziul se determină prin precipitare sub formă de fosfat de magneziu și amoniu hexahidratat:



$$2Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O = 13H_2O + Mg_2P_2O_7 + 2NH_3$$

Manganul eventual prezent în soluție va precipita de asemenea ca fosfat de amoniu și va fi calcinat și cîntărit ca pirofosfat — $Mn_2P_2O_7$. Alte elemente care contaminează pirofosfatul de magneziu pot fi bariul și urmele de stronțiu și calciu necolectate în precipitatul de oxalat.

Unii analiști precipită magneziul în prezența unor cantități mari de săruri de amoniu care s-au adăugat la soluția în care este dizolvată

roca în cursul separărilor anterioare. Acest procedeu nu este recomandat, întrucît sărurile de amoniu tind să împiedice precipitarea magneziului cînd acesta este prezent în cantități mici și să determine o precipitare incompletă cînd magneziul este prezent în cantități mari. În procedeul descris, acesta este eliminat prin evaporare cu acid azotic concentrat.

Calcinarea pirofosfatului de magneziu este una dintre cele mai dificile operații din schema clasică de analiză a rocilor silicatice. Dacă arderea se face la temperatură prea ridicată, atunci o parte din pirofosfat poate fi redus și precipitatul se impregnează întotdeauna cu carbon, care ulterior este dificil de calcinat. Compoziția precipitatului nu corespunde întotdeauna exact cu compoziția pirofosfatului — $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$, pentru că el poate conține ceva $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$. Prin calcinare acesta formează $Mg(PO_3)_2$, care poate fi convertit în pirofosfat numai prin calcinare la o temperatură între 1 150 și 1200°. Ori la astfel de temperaturi pirofosfatul pierde treptat P_2O_5. Dacă precipitatul de fosfat de magneziu și amoniu conține urme de calciu sau de alte elemente, atunci calcinarea poate duce la topirea reziduului la temperaturi de circa 1000°.

Mod de lucru. Se amestecă într-un pahar mare de laborator filtratele și apele de spălare rezultate de la precipitările oxalatului de calciu și se evaporă pe o baie de apă cînd volumul soluției ajunge la circa 200 ml. Se toarnă soluția într-un pahar de 600 ml, se lasă să se răcească și se acoperă cu o sticlă de ceas. Se deplasează ușor sticla de ceas și se adaugă 100 ml de acid azotic concentrat. Se deplasează la loc sticla de ceas și se pune din nou paharul pe baia de apă, unde se încălzește pînă cînd încetează orice reacție. Se clătește sticla de ceas și se dă la o parte, apoi soluția se evaporă pînă la uscare.

Se dizolvă reziduul în 100 ml de apă și dacă este necesar se acidulează cu cîteva picături de acid clorhidric. Se alcalinizează soluția (controlînd cu indicator roșu de metil sau purpură de bromcresol) se concentrează prin menținerea ei timp de 10 minute pe baia de apă, apoi se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare. Se spală acest reziduu cu soluție de azotat de amoniu, se transferă într-un creuzet de platină, se usucă, se calcinează și se cîntărește. Greutatea reziduului nu trebuie să fie mai mare de 2 mg și el este constituit în cea mai mare parte din alumină. Se diluează filtratul cu apă pînă la cantitatea de 250 ml și se aduce la starea acidă cu acid clorhidric. Se adaugă 6 g de fosfat monoacid de amoniu, dizolvat în 50 ml de apă, apoi 30 ml amoniac concentrat turnat în timp ce se amestecă continuu. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se lasă să stea peste noapte de preferință într-un refrigerator (dacă proba de rocă conține cantități foarte mici de magneziu se lasă să stea timp de 48 ore).

Se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală de șase ori cu soluție normală de amoniac (aproximativ 50 ml de amoniac concentrat la un litru). Se păstrează filtratul și apele care

s-au folosit pentru clătire. Se clătește și se toarnă precipitatul înapoi în paharul folosit pentru precipitare, se adaugă 1 ml de acid clorhidric concentrat și 50 ml de apă, se încălzește pînă cînd soluția devine perfectă. Se filtrează înapoi soluția prin hîrtia de filtru folosită pentru primul precipitat și se spală bine cu apă. Se colectează filtratul și apele cu care s-a spălat într-un pahar de 400 ml și se diluează cu apă pînă la cantitatea de aproximativ 200 ml. Se adaugă 1 g de fosfat monoacid de amoniu dizolvat în puțină apă, se adaugă apoi hidroxid de amoniu concentrat, picătură cu picătură, pînă cînd se observă că precipitarea magneziului s-a terminat (sau pînă cînd soluția este alcalină în cazul cînd magneziul este prezent doar sub formă de urme) și, în continuare, 10 ml de amoniac concentrat. Se lasă soluția să stea peste noapte.

Se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se limpezește cu soluție de amoniac diluat, ca mai înainte. Filtratul și soluția cu care s-a spălat se pot amesteca cu cele obținute de la prima precipitare a magneziului, pentru a fi folosite la determinarea nichelului, dacă este necesar; în caz contrar acestea se aruncă. Se transferă hîrtia de filtru conținînd fosfat de magneziu și amoniu într-un creuzet de platină curat, calcinat și cîntărit, și se încălzește cu grijă deasupra unui bec Bunsen, pentru a se usca precipitatul, a carboniza hîrtia și a arde carbonul la o temperatură pe cît posibil mai joasă. Se continuă încălzirea la flacăra maximă a becului Bunsen, pînă cînd se obține un reziduu complet alb, apoi deasupra unui bec Meker sau într-un cuptor electric reglat pentru temperatura de 1050°, pînă cînd greutatea reziduului devine constantă. Acest reziduu se evaluează ca $Mg_2P_2O_7$, care conține 36,22% MgO.

DETERMINAREA MANGANULUI DIN REZIDUUL DE MAGNEZIU

Reziduul calcinat de pirofosfat de magneziu se solubilizează complet destul de greu în acid clorhidric diluat; în schimb, este solubil în acid sulfuric concentrat, dînd o soluție care poate să fie folosită cu ușurință pentru determinarea fotometrică a manganului.

Mod de lucru. Se înmoaie reziduul de pirofosfat de magneziu, cu 5 ml de apă, se adaugă 2 ml de acid azotic concentrat și 5 ml de acid sulfuric 20N. Se trece creuzetul pe o plită și se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se diluează cu apă, se clătește și se toarnă într-un pahar mic pentru determinarea fotometrică a manganului prin oxidare la permanganat cu periodat de potasiu, așa cum se arată și în capitolul 30 (Determinarea cu periodat de potasiu).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. JEFFERY P. G. and WILSON A. D., *Analyst* (1959) **84**, 663.
2. HOFFMAN J. I., *J. Res. Nat. Bur. Stds.* (1940) **25**, 379.
3. CHIRNSIDE R. C., *J. Soc. Glass Technol.* (1959) **43**, 5T.
4. HARWOOD H. F. and THEOBALD L. S., *Analyst* (1933) **58**, 673.
5. HOLT E. V. and HARWOOD H. F., *Mineral. Mag.* (1928) **21**, 318.
6. HILLEBRAND W. F. and LUNDELL G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, 2nd ed., Wiley, New York, 1953, p. 870.
7. PECK L. C. and SMITH V. C., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 424-D, p. 401, 1961.

5. ANALIZA RAPIDĂ A ROCILOR SILICATICE

Analiza chimică completă a rocilor silicatice prin metode clasice necesită foarte mult timp și reclamă serviciile unui analist cu multă experiență, ceea ce înseamnă că analizele sînt costisitoare. Un geolog care studiază un anumit aflorîment (deschidere) de roci va renunța, din cauza costului, la analizele care sînt edificatoare, decît la cele informative. De aceea orice pas în direcția realizării unor analize mai ieftine și mai rapide a rocilor silicatice sînt de interes atît pentru geologul de teren cît și pentru petrograf. Cel care execută analize de roci, fiind obișnuit cu dificultățile și erorile care intervin cînd aplică schema clasică de analiză, va fi de asemenea interesat în posibilitatea de a folosi metode de analiză mai noi, deși nu va fi în totalitate de acord cu unele idei, în special cu unele dintre schemele prezentate mai înainte.

Analiza clasică a rocilor este bazată, practic, pe metoda gravimetrică. Această metodă care prin ea însăși necesită mult timp de execuție, își prelungește durata cu atît mai mult cu cît implică o anumită succesiune de precipitări migăloase dintre care multe trebuie să fie repetate pentru a obține separări de o exactitate rezonabilă. Schemele de analiză rapidă a silicaților și altor roci se bazează pe înlocuirea acestor procedee gravimetrice cu metode mai simple și mai rapide. Și mai important decît aceasta este faptul că determinările se fac adeseori, în prezența altor elemente, evitîndu-se etape de separare de lungă durată și incomode.

Ceea ce este surprinzător la unele scheme de analiză executate cu mai mulți ani în urmă este că autorii, cînd au fost constrînși să facă separări, nu au știut să beneficieze de avantajul metodelor mai noi, metoda schimbătorilor de ioni sau a extracției cu solvenți, de exemplu ei au preferat să rămînă la separările imperfecte folosite în schema clasică, uneori aplicîndu-le într-un mod în care în prezent nici un analist adept al schemelor clasice nu l-ar tolera. În acest sens este ilustrativ o frază citată de Chirnside [1]. „Ce analist clasic va face o singură precipitare a elementelor din grupa amoniului prin reglarea *p*H-ului la 4,8—5,1 prin adăugarea prin picurare a amoniacului și apoi să spere că va determina întreaga cantitate de calciu din filtrat“? (Shapiro and Brannock — Original scheme for rapid rock analysis)“ [2].

Schema clasică de analiză a rocilor silicatice, așa cum o înțelegem noi în prezent, nu este o schemă elaborată, ci este un rezultat al unei

evoluții. Și schemele de analiză rapidă a rocilor silicatice sînt supuse acestui proces de evoluție și nu va trece prea mult timp pînă cînd unele încercări vor fi discutate și criticate prin comparație cu schemele cele mai noi.

După opinia autorului, în unele lucrări de specialitate se insistă prea mult pe viteza de execuție și pe gradul de pregătire necesar analistului. În adevăr un analist cu puțină experiență va obține, invariabil, rezultate mai slabe, dar și analiști mai experimentați pot avea dificultăți în efectuarea de analize după unele scheme publicate. Viteza cu care se efectuează analiza unei roci, indiferent de schema care se folosește, este, în mare măsură funcție de modul de organizare a muncii, iar instrucțiunile detaliate asupra modului în care analistul trebuie să-și organizeze timpul zilnic de lucru sînt, și ele, în general fără efect. Dacă este în stare să-și organizeze lucrările o va face, iar dacă nu este capabil, atunci graficele orare sînt inutile.

Condițiile care trebuie să le îndeplinească orice nouă schemă de analiză a rocilor sînt, fără îndoială, următoarele:

A. Să evite separarea, ori de cîte ori este posibil; determinarea componenților individuali să se facă în prezența altor componenți care există în probă.

B. Metoda folosită pentru determinarea unui component să fie specifică pentru aceasta și să dea rezultate care să aibă acuratețe și precizie acceptabile.

C. Numărul de porții din probă luate pentru analiză să fie cît mai mic.

D. Schema să fie aplicabilă la o gamă largă de roci silicatice și rezultatele analizelor efectuate prin metodele descrise anterior să nu fie inexacte, eronate sau ambigue pentru nici una dintre rocile silicatice obișnuite.

Astfel, efortul considerabil pe care îl necesită punerea la punct a noi scheme de analiză a rocilor silicatice, bazate pe formarea de ioni complecși și pe schimb de ioni [3—5], deși sînt utile, nu par să se înscrie pe linia tendinței de a dezvolta metode instrumentale rapide de analiză a rocilor.

Schemele introduse au un număr de trăsături comune. În primul rînd, deși se are în vedere determinarea sumei a 13 dintre cei mai abundenți componenți ai rocilor silicatice, „umiditatea", apa totală și ferul feros se determină pe cote separate din proba de rocă. Metodele de analiză pentru aceste determinări sînt aproape întotdeauna cele folosite în schema clasică.

În al doilea rînd, ori de cîte ori este posibil se folosesc metode instrumentale. Astfel, pentru sodiu și potasiu se folosesc metodele flamfotometriei, iar pentru siliciu, aluminiu, fer total, titaniu, mangan și fosfor se folosesc procedee fotometrice. Pentru determinarea calciului și magneziului se cunosc diferite metode tritimetrice, dar multe dintre ele sînt pe cale de a fi abandonate, fiind înlocuite, în mare măsură, de metodele mai noi, bazate pe spectroscopia de absorbție atomică.

În al treilea rînd, deși există destule excepții, majoritatea schemelor de analiză rapidă se bazează pe descompunerea a două porții de probă pentru determinarea a zece componenți. Siliciul și uneori aluminiul se determină într-o singură fracție, o mică cantitate de probă, descompusă prin topire cu hidroxid de sodiu, pe cînd ferul, titanul, manganul, fosforul, calciul și magneziul se determină dintr-o porție de probă ceva mai mare, descompusă prin evaporare cu acid fluorhidric.

În sfîrșit, metodele aplicate sînt adecvate pentru analize „în serie" adică pentru executarea simultană de analize pe șase sau opt probe de rocă, într-un timp care depășește cu foarte puțin timpul necesar pentru prelucrarea unei singure probe. Ori pentru un analist începător sau pentru unul care este solicitat doar ocazional să efectueze analiza unei roci, posibilitatea de a ține seamă de o probă analizată anterior este de mare ajutor în prevenirea unor erori grosolane, cum sînt cele care derivă din calcule matematice greșite.

Cu toate că există unele diferențe notabile de detaliu între o schemă și alta, în linii mari cel puțin uniformitatea este remarcabilă. Astfel, detaliile reprezentate în fig. 5, deși sînt preluate dintr-o versiune mai nouă a schemei propuse de Shapiro și Brannock [6], se aplică la fel de bine schemei prezentate de Blanchet și Malaprade [7] și are o asemănare mai mult decît întîmplătoare cu schemele propuse de Corey și Jackson [8], Riley [9], Riley și Williams [10] și alții.

Porția nr. 1. Această porție, folosită de Shapiro și Brannock [6] pentru determinarea atît a silicei cît și a aluminiului și de Riley numai pentru silice, este preparată prin topirea unei mici părți din probă cu hidroxid de sodiu într-un creuzet de nichel. Operația este descrisă în capitolul 3 (Topirea cu hidroxid alcalin). Întrucît silicea este prezentă întotdeauna în cantități mari și adeseori mai mari decît suma celorlalte elemente, pentru a obține date exacte, este necesar ca atît măsurarea volumelor și a densităților optice, cît și prepararea soluției să se efectueze cu multă atenție; o atenție specială este necesară la efectuarea topirii, cînd se pot produc pierderi prin „stropire". Chiar în condiții de mare atenție, exactitatea determinărilor este limitată de impreciziile metodelor spectrofotometrice; o anumită îmbunătățire

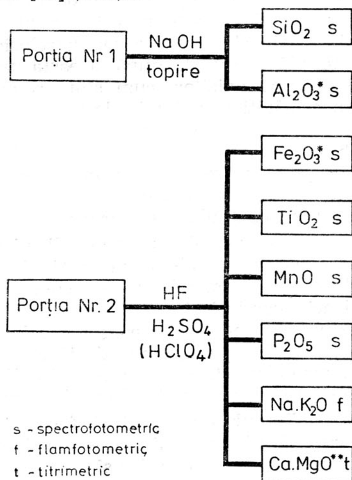


Fig. 5. Schemă pentru analiza rapidă a rocilor silicatice.* Poate fi determinată și prin titrimetrie.** Poate fi determinată și prin fotometrie.

a preciziei se realizează prin analize repetate şi făcînd mai multe înregistrări pentru fiecare probă. Pentru silice, cei mai mulţi autori au prezentat metodele albastrului de molibden, care, în general, sînt asemănătoare cu cele descrise la capitolul „Siliciu", deşi au fost sugerate şi metode bazate pe formarea silicomolibdenului galben.

Pentru aluminiu există o varietate mai mare de metode, acesta putînd fi determinat fie din prima fie din a doua porţie de probă luate în analiză. Metodele sînt diferite, de la determinarea fotometrică cu aluminon [8], cu *Roşu de alizarină S* [6] sau 8-hidroxichinolină [9], pînă la metode trimetrice bazate pe formarea de complecşi cu *EDTA* (etilendiamintetracetic). În multe roci silicatice, după siliciu aluminiul este constituentul cel mai abundent şi de aceea determinarea lui reclamă grijă pentru precizie. Niciunul dintre reactivii propuşi pînă acum nu este specific sau măcar selectiv pentru aluminiu. Din această cauză, unii autori separă aluminiul de elementele cu care se asociază [8], în timp ce alţii adaugă reactivi de complexare pentru a împiedica această asociere. Metodele adoptate în unele scheme de analiză rapidă a rocilor au fost supuse la critici severe şi se poate aprecia că vor mai fi necesare multe lucrări pînă să se ajungă la situaţia ca aluminiul să poată fi determinat tot aşa de uşor, de precis, şi de exact, ca multe alte elemente.

Porţia nr. 2. Această porţie se foloseşte pentru determinarea fierului total, manganului, fosforului, calciului, magneziului şi metalelor alcaline. Ea este preparată pentru analiza prin evaporare cu acid fluorhidric şi acid sulfuric sau percloric. Dificultăţi apar cînd, aşa cum se întîmplă frecvent, după această tratare rămîne un reziduu. Minerale din grupa oxizilor, cum sînt cromitul, rutilul sau corindonul, nu conţin cantităţi apreciabile de metale alcaline, astfel că la determinarea lor nu vor interveni erori semnificative dacă aceste reziduuri se neglijează. Proba luată în analiză poate conţine, însă, cantităţi apreciabile de titaniu, precum şi cantităţi importante de alţi constituenţi minori. Ferul, titaniul şi alte elemente minore de acest fel pot să fie recuperate prin topirea reziduului cu carbonat de sodiu sau cu pirosulfat de potasiu.

Pentru unele minerale silicatice rezistente la descompunere cu acid, care conţin metale alcaline şi sînt dificil de preparat pentru analiză, Riley [9] recomandă un procedeu bazat pe încălzirea cu acid fluorhidric şi acid percloric într-o bombă de PTFE (politetrafluoretilenă), la temperatura de 150°C. Procedee întrucîtva similare, folosind însă, numai acid fluorhidric într-o bombă de PTFE sau de metal căptuşit cu platină, sînt recomandate de Langmyhr şi Graff [11] şi de May şi Rowe [12] pentru descompunerea porţiei de probă a rocii silicatice.

Titanul, manganul şi fosforul — elemente care sînt prezente în cantităţi mici sau minore — se determină prin metode fotometrice dacă precizia şi acurateţea lor sînt adecvate.

Pentru titaniu, reactivul cel frecvent recomandat este perhidrolul (apa oxigenată), dar acesta are o sensibilitate mică. Pentru rocile acide şi intermediare care conţin doar cantităţi mici de titaniu sînt mult mai sensibile *tironul* (acidul catechol-3 : 5 : disulfonic) şi *diantipirilmetanul*.

Manganul se determină cu permanganat, după oxidare fie cu periodat de potasiu fie cu persulfat de amoniu.

Cele două metode care se folosesc în mod curent pentru fosfor se bazează respectiv pe formarea unui fosfovanadomolibdat galben și a unui albastru de molibden prin reducerea fosfomolibdatului. Toate aceste metode sînt descrise în amănunt în capitolele care urmează.

Cu toate că pentru determinarea fierului total se recomandă, adeseori, aplicarea metodelor fotometrice, precizia care se realizează le face să fie adecvate numai pentru roci bazice sau de alt tip bogate în fer feros sau feric. Alternativa acceptabilă la metodele fotometrice sugerate este o metodă titrimetrică folosind dicromat de potasiu, permanganat de potasiu sau o soluție de sulfat de ceriu. Pentru roci care conțin fer doar în cantități mici, sînt de preferat metode fotometrice folosind 2 : 2'-dipiridil sau 1 : 10-fenantrolină în loc să se folosească acid tioglicolic [13], acid clorhidric [2], tiron, acid salicilic sau alți reactivi recomandați de unii analiști. O metodă titrimetrică este totuși preferabilă pentru cazurile în care ferul este prezent în cantități mari.

În schemele de analiză rapidă a rocilor, metodele alcaline sînt de regulă, determinate prin flamfotometrie, deși metodele absorbției atomice au intrat deja în practica curentă. Pentru calciu și magneziu procedeele cu EDTA propuse reclamă o anumită experiență și îndemînare pentru a obține rezultate corecte. Punctul final al titrării pentru determinarea calciului, în special, este foarte subiectiv și departe de a putea fi repetat în prezența unei cantități mari de fer și mangan. Pentru anumite situații, în special pentru roci carbonatice și roci silicatice bogate în calciu și magneziu și sărace în fier și mangan, metodele titrimetrice cu EDTA sînt, totuși, preferate.

Caracterul nesatisfăcător al unor determinări efectuate după aceste scheme de analiză rapidă a rocilor a fost semnalat mai de mult, cele mai criticabile fiind metodele fotometrice pentru aluminiu și metodele titrimetrice pentru calciu și magneziu. De aceea nu este surprinzător că introducerea spectroscopiei de absorbție atomică, cu perspectiva ei promițătoare de a furniza metode pentru determinarea cel puțin a unora dintre componenții majori ai rocilor silicatice, a fost pusă la baza altor scheme de analiză a rocilor, rapide și obișnuite.

Procedeele de descompunere folosite în schemele combinate (spectrofotometrice-titrimetrice) mai vechi, ulterior îmbunătățite treptat de alți analiști, s-au dovedit a fi adaptabile la această nouă tehnică, care în prezent, în unele laboratoare, tinde să înlocuiască în întregime o parte din metodele mai vechi, cum este titrimetria calciului și mai ales a magneziului. Ca și alte scheme, analiza rapidă bazată pe absorbția atomică trebuie completată cu metode tradiționale de determinare a umidității, apei totale și ferului feric.

Determinarea unor elemente prezente în cantități minore sau sub formă de urme în rocile silicatice este deosebit de sensibilă la această metodă, ceea ce a condus la includerea ei în unele din schemele propuse. Este vorba de vanadiu, crom și zinc, elemente care nu sînt întot-

deauna prezente în rocile silicatice și din alte grupe în cantități suficiente pentru a fi observate și înregistrate prin această metodă, cel puțin în stadiul actual.

SCHEMELE ELABORATE DE SHAPIRO ȘI BRANNOCK [2, 6, 14]

Deși nu sînt primele de acest fel, schemele propuse de Shapiro și Brannock au constituit, probabil, mai mult decît un stimulent pentru interesul geologului în aplicarea acestui tip de analiză decît cele ale predecesorilor și imitatorilor lor. Criticile la care au fost supuse unele dintre metode au condus la importante îmbunătățiri atît ale tehnicilor de execuție cît și ale metodelor aplicate, însă multe dintre procedee sînt depășite în prezent.

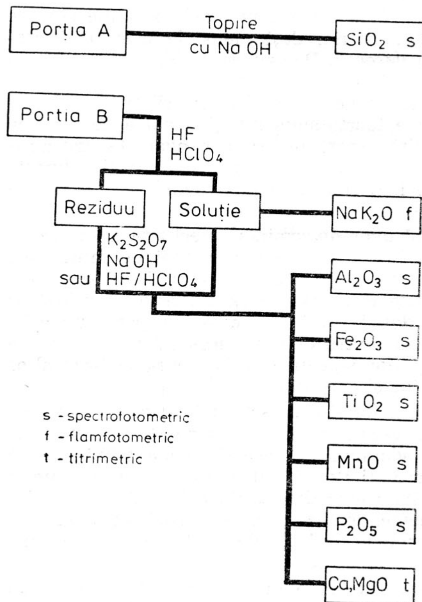


Fig. 6. Schemă de analiză rapidă a rocilor silicatice după Riley, 1958 [9].

SCHEMA LUI RILEY [9]

Această schemă, reprezentată în fig. 6, diferă de altele propuse în acea perioadă sau anterior, prin aceea că folosește procedee moderne de separare, contribuind la mărirea preciziei și acurateței determinării. De exemplu, înainte de titrarea calciului și magneziului cu EDTA, elementele care deranjează determinarea sînt îndepărtate prin extracția complecșilor lor cu 8-hidroxichinolină și trecute în cloroform. În mod similar se folosește separarea cu schimbători de anioni pentru a elimina ferul, aluminiul și titanul înainte de a deter-

mina prin flamfotometrie metalele alcaline. Schema lui Riley a fost aplicată pe scară largă probabil datorită faptului că acuratețea și precizia metodelor folosite sînt mai mari decît ale altor metode propuse, dar posibil și pentru că o gamă largă de roci și minerale silicatice pot fi analizate fără dificultate respectînd instrucțiunile de detaliu care însoțesc descrierea metodei.

SCHEMA PROPUSĂ DE LANGMYHR ȘI GRAFF [11]

Această schemă este mai recentă decît a lui Riley și are șansa de a deveni tot atît de larg cunoscută. Ea se bazează pe folosirea a două porții de probă pentru determinarea sumei a zece constituenți, ambele porții fiind descompuse cu acid fluorhidric. Prima porție, destinată doar pentru determinarea silicei, se descompune într-un vas închis de PTFE la temperatură și presiune ridicate numai cu acid fluorhidric. După ce se adaugă clorură de aluminiu pentru a complexa excesul de acid fluorhidric, silicea se determină pe cale fotometrică, ca silicomolibdat galben. A doua porție, se descompune într-un vas de PTFE deschis, cu un amestec de acid fluorhidric și acid sulfuric. Soluția sulfatică obținută se folosește direct pentru determinarea spectrofotometrică a ferului total, titanului, manganului și fosforului, și pentru a furniza o soluție martor reactivă pentru determinarea silicei.

Pentru a separa alcaliile și pămînturile alcaline de fer, aluminiu și alte elemente din grupa amoniului, Langmyhr și Graff folosesc o dublă precipitare cu amoniac. Valoarea acestei separări este discutabilă, pentru că, așa cum s-a menționat în capitolul anterior, o parte din aluminiu trece în filtratul provenit din precipitarea cu amoniac, ceea ce face să rezulte valori mai reduse pentru aluminiul determinat. În plus, distribuirea manganului între precipitatul cu amoniac și filtrat va crea, desigur, dificultăți la determinarea, în continuare, a calciului, probabil și a aluminiului.

SCHEMA LUI INGAMELLS [15, 16]

Un important element de progres în analiza rapidă a rocilor îl constituie schema propusă de Ingamells, în care se pleacă de la topirea materialului de analizat cu metaborat de litiu ($LiBO_2$). Descompunerea unei porții de probă de 0,1—0,2 g se realizează în 10 minute, iar soluția obținută prin dizolvarea topiturii în acid azotic poate să fie folosită pentru determinarea fotometrică a siliciului, aluminiului, ferului total,

titanului, magneziului și fosforului, ca și a nichelului și cromului (care se evidențiază pentru prima dată într-o analiză rapidă a rocilor).

Sodiul și potasiul pot fi determinate din soluție prin flamfotometrie prin procedee obișnuite. Determinarea poate să fie extinsă pentru rubidiu și chiar pentru cesiu, după ce s-a adăugat potasiu [17].

SCHEMA LUI SHAPIRO [18]

Aplicînd schema lui Ingamells, Shapiro a făcut un pas mai departe folosind soluția acidă de topitură pentru determinarea calciului și magneziului (precum și a sodiului și potasiului) prin spectroscopia de absorbție atomică. Dacă se dispune de un spectrograf de emisie, atunci din aceeași soluție pot să fie determinate stronțiul, bariul, cromul, cuprul, zincul, nichelul și zirconiul folosind un electrod rotativ.

Inițial s-a sugerat ca pentru topire să se folosească creuzete de platină, însă s-a constatat că topitura aderă la metal și desprinderea ei de pe creuzet este dificilă. Shapiro [18] recomandă folosirea de creuzete noi de grafit, la care topitura nu aderă și poate fi transvazată pentru a fi dizolvată în acid mineral diluat. Aceste creuzete sînt, însă, scumpe. În scopul prevenirii polimerizării silicei în extractul acid, concentrația de silice nu trebuie să depășească circa 150 ppm. Aceasta înseamnă că toți ceilalți constituenți ai probei de rocă vor fi prezenți într-un grad ridicat de diluție și pentru determinarea lor sînt necesare metode de mare sensibilitate. De exemplu, metoda fosfovanadomolibdatului, folosită de Shapiro și Brannock [6] pentru determinarea fosforului, nu mai este suficient de sensibilă și este înlocuită prin metoda albastrului de molibden. Instrucțiunile detaliate pe care le prezentăm pentru prepararea soluției de rocă sînt adaptate din lucrări aparținînd lui Shapiro [18] și lui Ingamells [16].

M o d d e l u c r u. Se cîntărește o cantitate de 0,1 g rocă silicatică sub formă de pulbere într-un creuzet nou de grafit și se adaugă 0,6 g de metaborat anhidru de litiu. Se lasă timp de cîteva minute în fața ușii deschise a unui cuptor cu muflă reglat la temperatura de 1000°C și apoi se introduce în cuptor pe o placă de silice. Se ține timp de 10 minute în cuptor, apoi se scoate placa din silice cu creuzetul și se lasă să se răcească. Topitura nu umezește creuzetul și poate să fie detașată cu ușurință de grafit.

Se transferă apoi topitura din creuzet într-un pahar de laborator de 1 500 ml din polietilenă sau polipropilenă, conținînd circa 950 ml de apă și 15 ml de acid clorhidric concentrat. Topitura se va dizolva încet, în decurs de 2—3 ore, dar dizolvarea poate fi accelerată prin agitare mecanică. După terminarea disoluției, se transferă soluția într-un balon gradat de 1 litru și se diluează la semn cu apă. Dacă determinarea si-

licei nu se face imediat, atunci soluția se transferă într-un recipient curat și uscat de polietilenă pentru depozitare.

Soluția poate să fie folosită ulterior pentru determinarea silicei printr-o metodă cu albastru de molibden (v. capitolul 39), pentru determinarea aluminiului printr-o metodă a roșului-S de alizarină cu calciu [6], pentru determinarea titaniului folosind tiron (v. cap. Titaniu), pentru determinarea fierului total cu 1 : 10-fenantrolină (v. cap. Fer) și pentru determinarea fosforului printr-o metodă cu albastru de molibden (v. cap. Fosfor). Calciul, magneziul, manganul, sodiul și potasiul pot fi determinate din soluție prin spectroscopie de absorbție atomică, adăugînd ca agent de separare soluție cu lantaniu.

Introducerea treptată a metodelor absorbției atomice, mai întîi pentru elementele alcalino-pămîntoase și magneziu, apoi pentru fer, mangan, sodiu și potasiu, a facilitat calea spre o serie de scheme de analiză a rocilor. În cele ce urmează vor fi prezentate mai în detaliu cele mai importante.

SCHEMA LUI BELT [19]

Această schemă, una dintre primele care au folosit spectroscopia de absorbție atomică, a fost elaborată înainte de a se folosi pe scară largă flacăra de temperatură ridicată de oxid azotos și acetilenă. Pentru descompunerea matricei silicatice s-a folosit un amestec de acizi (fluorhidric, azotic și percloric). Reziduul se dizolvă în acid clorhidric, se adaugă lantan ca agent de separare pentru calciu și magneziu în prezența aluminiului și fosforului, iar determinarea sodiului, potasiului, manganului, ferului, magneziului și calciului se făcea folosindu-se flacăra oxiacetilenică.

SCHEMA LUI BERNAS [20]

În această schemă se folosește pentru analiză o singură porție din proba de rocă, iar descompunerea se realizează cu acid fluorhidric într-un recipient de PTFE închis etanș și ținut la temperatura de 110°C timp de 30—40 minute. Se adaugă acid boric pentru a complexa ionul de fluor în exces și pentru a dizolva fluorurile greu solubile. După diluare pînă la volumul convenabil, soluția se aspiră în flacără de oxid azotos și acetilenă, pentru determinarea siliciului, aluminiului, titaniului, vanadiului, calciului și magneziului, și în flacără aer-acetilenică pentru determinarea ferului total, sodiului și potasiului. Concentrația tutu-

ror acestor elemente se determină prin raportare la curbe de etalonare sau prin delimitare pe intervale înguste ale spectrului.

În legătură cu această schemă sînt de făcut cîteva observații.

Astfel, deși se consideră că majoritatea rocilor și mineralelor se descompun complet prin dizolvare în acid fluorhidric, este recomandabil ca analizele să fie continuate, avînd în vedere gama largă de minerale care pot exista în rocile silicatice.

În al doilea rînd, trebuie spus că avînd în vedere conținutul redus de vanadiu din multe roci silicatice, includerea acestui element în schema de determinare prin folosirea unei porții de probă mult mai mare este discutabilă, cu atît mai mult cu cît din ea lipsește manganul, element care este mai abundent.

De asemenea, este de notat că în această schemă nu se ia măsura de a preveni efectele de inter-element prin adăugare de agenți de separare și nici pentru a împiedica ionizarea unor elemente prin adăugarea de alcalii. Bernas consideră că fluoroboratul „are capacitatea de a compensa efectele de inter-element și, prin aceasta, de a elimina fenomenele de interferență". S-ar putea ca această afirmație să fie valabilă pentru silicații comuni, dar este îndoielnic că ea poate fi susținută pentru întreaga gamă de roci silicatice și de alte tipuri care se întîlnesc în natură.

SCHEMA ELABORATĂ DE LANGMYHR ȘI PAUS [21]

Această schemă de determinare privește siliciul, aluminiul, titaniul, calciul și magneziul cu ajutorul flăcării de oxid azotos și acetilenă, și determinarea ferului, manganului, sodiului și potasiului cu flacără aer-acetilenică.

Deși în descrierea metodei, autorii susțin că folosesc lantaniul ca agent de separare și săruri alcaline ca atenuatori, nu se dă nici un amănunt despre modul în care se introduc aceste substanțe.

SCHEMELE LUI ABBEY [22—25]

Într-o serie de monografii publicate de Geological Survey of Canada, Abbey descrie atît descompunerea cu acizi (fluorhidric, azotic și percloric), cît și topirea cu borat de litiu pentru determinarea unor grupe de elemente prezente în roci silicatice (tabelul 5).

Tabelul 5. **Scheme pentru determinarea selectivă a unor grupe de elemente**

Referința bibliografică	Procedeu de descompunere	Elemente determinate
22	$HF/HNO_3/HClO_4$	litiu, magneziu, zinc, fer
23	$HF/HNO_3/HClO_4$	fer, magneziu, calcium, sodiu, potasiu
24	Fluoborat de litiu	siliciu, alumină, fer, magneziu, calciu, sodiu, potasiu
25	$HF/HNO_3/HClO_4$	bariu, stronțiu, plus fer magneziu, calciu, sodiu, potasiu (litiu, rubidiu și cesiu prin flamfotometrie)

În aceste scheme se adaugă stronțiu, ca agent de separare pentru determinarea aluminiului, manganului, cromului, nichelului, silicei (estimativ), magneziului, calciului, sodiului, potasiului și ferului total. Ca agenți tampon pentru determinarea titaniului se adaugă aluminiu, iar pentru bariu și stronțiu se adaugă sodiu.

Schema lui Abbey pentru determinarea a 14 constituenți ai rocilor silicatice, similară în multe privințe cu aceea a lui Van Loon și Parissis [26], necesită determinări în plus numai pentru fer feros, dioxid de carbon total și sulf total, umiditate și apă totală, pentru a furniza o analiză completă a majorității rocilor și mineralelor silicatice. Abbey însuși apreciază că determinarea cea mai de încredere a silicei se poate face printr-o metodă neclasică implicînd topirea probei de analizat cu metafluoborat de litiu, urmată de precipitarea și deshidratarea silicei prin procedeul clasic. Procedeul descompunerii cu metaborat de litiu poate fi extins la determinarea cobaltului, cuprului, plumbului, rubidiului și zincului, cînd acestea sînt prezente în conținuturi însemnate în roci silicatice.

Mod de lucru. Se arde un creuzet de grafit la temperatura de aproximativ 1 000°, timp de 15—20 minute. Se lasă să se răcească fără să se deranjeze pulberea de grafit de pe creuzet, apoi se adaugă 1 g metaborat de litiu. Se cîntărește cu grijă o cantitate de 0,2 g de pulbere din proba de rocă și cu o pensulă se trece materialul în creuzet și se amestecă cu metaborat de litiu. Se încălzește creuzetul la 950—1 000° într-un cuptor electric cu muflă preîncălzit, timp de 15 minute. Se rotește creuzetul pentru a facilita atacul complet al particulelor de pe pereții acestuia, apoi se continuă încălzirea încă 5 minute. Se scoate creuzetul din cuptor și se toarnă topitura în 40 ml de apă într-un flacon de plastic (trimetilpentan). Dacă la răcire creuzetul conține încă particule de topitură, acestea se perie cu o pensulă în flacon.

Se introduce în flacon o vergea magnetică învelită în PTFE și 25 ml acid fluorhidric (diluat 6+19 cu apă) și imediat se astupă flaconul. Se amestecă pînă cînd fragmentele de topitură se dezintegrează complet, apoi se răcește în refrigerator. Se destupă butelia și imediat se adaugă 100 ml soluție ce conține 5 g acid boric per litru. Se astupă din nou și se amestecă încă o dată, pînă cînd se obține o soluție completă. Se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu porozitate mare, pentru a înde-

părta eventualele suspensii de grafit, se spală cu apă și se diluează la volum într-un balon gradat de 200 ml. Se amestecă bine și se transferă într-o butelie uscată de polietilenă. Aceasta va fi „soluția principală".

Determinarea aluminiului, manganului, cromului, nichelului și siliciului. Se transferă prin pipetare 20 ml soluție conținînd 36 g azotat de stronțiu la 1 litru într-un balon gradat, se adaugă cu pipeta 50 ml soluție de rocă, se diluează la volum cu apă și se amestecă bine. Această soluție se folosește pentru determinarea aluminiului, cu ajutorul unui spectrofotometru de absorbție atomică fixat la o lungime de undă adecvată și cu o sursă de lumină potrivită, cum se arată în capitolele referitoare la elementele respective.

Determinarea magneziului, calciului, sodiului, potasiului și fierului total. Se transferă prin pipetare 10 ml din soluția de stronțiu menționată mai sus într-un balon gradat de 100 ml. Se adaugă, cu pipeta, 10 ml din soluția ce conține proba, se diluează la volum cu apă și se amestecă bine. Această soluție se folosește pentru determinarea magneziului calciului, sodiului, potasiului și ferului total, folosind un spectrofotometru de absorbție atomică fixat la o lungime de undă adecvată și cu sursă de lumină potrivită, așa cum se arată în capitolele în care se prezintă elementele respective.

Determinarea titaniului. Se transferă, prin pipetare, 1 ml dintr-o soluție de aluminiu (v. nota 1) într-un tub curat și uscat, cu capacitate de circa 15 ml, se adaugă cu pipeta 10 ml de soluție de rocă și se amestecă bine. Această soluție se folosește la determinarea titanului prin spectroscopie de absorbție atomică, cum se arată în capitolul 14.

Determinarea bariului și stronțiului. Se transferă, prin pipetare, 0,5 ml soluție tampon de sodiu (v. nota 2) într-un tub curat și uscat, cu capacitatea de 15 ml, se adaugă prin pipetare 10 ml soluție de rocă și se amestecă bine. Această soluție se folosește la determinarea stronțiului și bariului, așa cum se arată în capitolele în care sînt descrise cele două elemente.

Determinarea fosforului. Se transferă, prin pipetare, 10 ml soluție de rocă într-un balon gradat de 50 ml. Se adaugă 5 ml soluție acidă de molibdat (v. nota 3) și se adaugă 2 ml dintr-o soluție de hidrazină care conține 0,15 g/ml. Se diluează pînă aproape la volum și se amestecă bine. Apoi soluția se încălzește 20—30 minute prin imersare într-o baie de apă care fierbe. Se lasă să se răcească și după aceea se diluează la volum și se măsoară densitatea optică a albastrului de molibden care se formează, așa cum se arată în capitolul 23.

Note

1. Se dizolvă 14 g azotat de aluminiu nehidratat în 25 ml apă și se evaporă cu 100 ml acid clorhidric concentrat. Se repetă evaporarea cu acid clorhidric pentru a se desăvîrși descompunerea, după care se lasă să stea peste noapte pe o baie de abur. Se dizolvă reziduul uscat în 25 ml acid clorhidric concentrat și puțină apă, repetînd evaporarea, apoi se dizolvă în 10 ml acid clorhidric plus 50 ml apă și se diluează la 100 ml.

2. Se dizolvă 10 g clorură de sodiu în apă și se diluează la 100 ml.

3. Se dizolvă 5 g molibdat de amoniu în 200 ml acid sulfuric și se diluează la 250 ml cu același acid.

4. Schema descrisă de Abbey include determinarea silicei prin spectrofotometrie diferențială. Procedeul, întrucîtva asemănător, descris în detaliu în articolul original nu dă întotdeauna rezultate de acuratețe acceptabilă, deci nu este recomandat. Din acest motiv, el nu este descris în detaliu aici, și dacă rezultatele obținute în determinarea „conținutului aproximativ de siliciu", așa cum se arată mai sus nu sînt acceptabile, atunci se va face apel la alte metode (v. capitolul Siliciu).

Iată și alte cîteva lucrări de interes pentru analiza rapidă a rocilor silicatice.

Beredo și Diaz [28] au folosit un amestec fondant compus din carbonat de litiu și acid boric, precum și EDTA, în scopul îmbunătățirii stabilității soluției de rocă și pentru reducerea efectelor de interelement atunci cînd se aplică metode ale spectrometriei de absorbție atomică. Ca agent de separare se folosește bariu.

Govindaraju [28] descrie o schemă de determinare a 16 elemente componente ale rocilor silicatice, bazate în principal pe dizolvarea cu schimbare de ioni și spectrometria de emisie.

Price și Whiteside [30, 31] descriu o metodă generală de analiză a silicaților. Probele se descompun într-un vas de presiune cu acid fluorhidric, se adaugă acid boric pentru a complexa ionii de fluorură și a dizolva fluorurile precipitate, iar determinarea se încheie prin spectroscopie de absorbție atomică, folosind o flacără de oxid azotos — acetilenă. Autorii consideră că nu este necesar să se folosească agenți de separare.

Strelow, Liebenburg și Victor au descompus materialul silicatic cu un amestec de acizi (fluorhidric, clorhidric și percloric), și au separat 10 elemente majore și minore aplicînd cromatografia cu schimb de cationi. Determinarea a fost completată cu spectrofotometrie, spectroscopie de absorbție atomică și titrimetrie.

Mazzucotelli, Frache, Dadone și Baffi [33] descriu un procedeu în care s-au folosit cromatografia cu schimbare de anioni, urmată de cromatografia cu schimbare de cationi pentru separarea a 15 elemente componente minore și sub formă de urme din silicați. Determinarea a fost completată cu spectroscopie de absorbție atomică (cu spectrofotometrie pentru titaniu).

Jeanroy [34] a sugerat folosirea ca fondant a metaboratului, iar Aslin [35] propune să se folosească drept fondant un amestec de litiu și metaborat de stronțiu.

Utilizarea metodelor absorbției atomice fără flacără pentru analiza rocilor silicatice a fost studiată de Langmyhr [36]. În această metodă, materialul de analizat, în stare solidă, este atomizat direct pe traiectoria de absorbție a unui spectrometru de absorbție atomică. Se afirmă că prin folosirea acestei metode, acuratețea analizei este tot așa de bună sau mai bună decît cea obținută prin metode convenționale.

Din multele lucrări la care ne-am referit se poate constata că există multe posibilități de a aborda o analiză de acest tip. Alegerea metodei va fi dictată, în mare măsură, de limitările ei, îndeosebi de etapa finală a determinării propriu-zise. Astfel, pentru silice este clar că nu se poate aplica descompunerea cu acid într-un vas deschis și că alternativa este topirea, de exemplu cu metaborat de litiu, urmată de descompunere cu acid fluorhidric într-o bombă. Necesitatea de a îndepărta ionii de fluor și fluoruri înainte de determinarea aluminiului și titaniului este bine înțeleasă. Titrările cu EDTA nu sînt sensibile pentru a determina calciul sau magneziul, cînd acestea sînt prezentate sub formă de urme în cazul cînd alte elemente sînt prezente în exces. De exemplu, titrarea calciului este deosebit de dificilă în prezența manganului și a altor elemente.

Trebuie subliniat că este relativ ușor să se obțină rezultate acceptabile aplicînd metode de analiză rapidă, dar că este mai dificil ca aceste rezultate să prezinte o acuratețe, concomitent cu precizia. Ca și toate metodele de analiză a rocilor, este necesar să se dea atenție fiecărei operații ale determinării, îndeosebi pipetării și diluării la volum. Cînd se aplică metodele spectroscopiei de emisie și spectroscopiei de absorbție atomică, trebuie să se controleze riguros condițiile de executare a analizei (alegerea lungimii de undă, lărgimii benzii, alegerii gazului combustibil, ionizării, agentului de separare etc.) și să nu se devieze fără motive întemeiate și decizii conștiente de la schemele descrise de autorii care le-au experimentat. În sfîrșit, sînt de subliniat necesitatea de a se face etalonări repetate și de a utiliza probe etalon sau de referință.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. CHIRNSIDE R. C., *J. Soc. Glass Technol.* (1959) **43**, 5T.
2. SHAPIRO L. and BRANNOCK W. W., *U.S. Geol. Surv. Circ.*, 165, 1952.
3. OKI Y., OKI S. and HIDEKATA S., *Bull. Chem. Soc. Japan* (1962) **35**, 273.
4. SHIBATA H., OKI Y. and SAKAKIBARA Y., *Chishitsugaku Zasshi* (1960) **66**, 195.
5. MAYNES A. D., *Anal. Chim. Acta* (1965) **32**, 211.
6. SHAPIRO L. and BRANNOCK W.W., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1144-A, 1962.
7. BLANCHET M. L. and MALAPRADE L., *Chim. Anal.* (1967) **49**, 11.
8. COREY R. B. and JACKSON M. L., *Analyt. Chem.* (1953) **25**, 624.
9. RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1958) **19**, 413.
10. RILEY J. P. and WILLIAMS H. P., *Mikrochim. Acta* (1959) (4), 516.
11. LANGMYHR F. J. and GRAFF P. R., A contribution to the analytical chemistry of silicate rocks: A scheme of analysis for eleven main constituents based on decomposition by hydrofluoric acid, *Norges Geol. Undersokelse,* 230, Oslo, 1965.

12. MAY I. and ROWE J. J., *Anal. Chim. Acta* (1965) **33**, 648.
13. MERCY E. P. L., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1956) **9**, 161.
14. SHAPIRO L. and BRANNOCK W. W., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1036-C, 1956.
15. INGAMELLS C. O., *Talanta* (1964) **11**, 665.
16. INGAMELLS C. O., *Analyt. Chem.* (1966), **38**, 1228.
17. SUHR N. H. and INGAMELLS C. O., *Analyt. Chem.* (1966) **38**, 730.
18. SHAPIRO L., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 575-B, p. 187, 1967.
19. BELT C. B. Jr., *Analyt. Chem.* (1967) **39**, 676.
20. BERNAS B., *Analyt. Chem.* (1968) **40**, 1682.
21. LANGMYHR F. J. and PAUS P. E., *Anal. Chim. Acta* (1968) **43**, 397.
22. ABBEY S., *Geol. Surv. Canada* Paper 67—37 (1967).
23. ABBEY S., *Geol. Surv. Canada* Paper 68—20 (1968).
24. ABBEY S., *Geol. Surv. Canada* Paper 70—23 (1970).
25. ABBEY S., *Geol. Surv. Canada* Paper 71—50 (1972).
26. VAN LOON J. C. and PARISSIS C. M., *Analyst* (1969) **94**, 1057.
27. GOVINDARAJU et. al *Chem. Geol.* (1971) 8, 131

6. CONSIDERAȚII STATISTICE

A existat o vreme cînd analistul se mulțumea să determine constituenții rocilor silicatice o dată și să repete determinările pentru fiecare element numai dacă totalul rezultatului analizei nu se înscria în intervalul 99,75—100,25%. Numai atunci cînd totalul se situa sub 99,75, analistul începea să caute cromul, nichelul și alți constituenți care, eventual, erau prezenți în cantități minore. În prezent se știe că un total bun nu este o dovadă că analiza este bună [1] și că erorile negative la determinarea unui element (de exemplu la determinarea siliciului) pot fi mascate de erori pozitive la determinarea altui element (de exemplu la determinarea conținutului de aluminiu). Procedeele recent puse la punct, prin care fiecare component se determină separat din aceeași soluție cu probă de analizat, fără a se recurge la separări greoaie (de lungă durată) elimină, în mare măsură, această nesiguranță dată de erori. Cu toate acestea, în analizele care se efectuează continuă să intervină erori; oricare analist trebuie să știe nu numai din ce cauză apar aceste erori ci și cum se evaluează mărimea lor și cum se pot compara cu erorile făcute de alți analiști. Acest lucru este ușor de zis dar greu de făcut, dacă se are în vedere faptul că analiza rocilor silicatice ia foarte mult timp, astfel că analistul nu are timp să respecte scheme pretențioase ale altor analize, condiție necesară pentru o prelucrare statistică riguroasă. Se poate face, totuși, mai mult cu analizele repetate de care adeseori se dispune pentru unii constituenți. Din fericire, existența standardelor internaționale de roci oferă posibilitatea ca analistul să evite erorile grosolane și să îmbunătățească acuratețea pe calea simplei comparații.

CLASIFICAREA ERORILOR

O eroare poate să fie definită ca nepotrivirea între valoarea adevărată a fiecărui constituent și rezultatul obținut experimental fără a ține cont de mărimea sau de cauza care determină această neconcordanță.

O *greşeală* este o eroare care se produce datorită unei incorecte interpretări sau aplicări a metodei. Exemple de greşeli sînt bine cunoscute de majoritatea analiştilor: omiterea de a reduce ferul feric înainte de determinările cu 1 : 10-fenantrolină folosirea unui balon cotat de 200 ml în locul unuia de 250 ml şi inabilitatea de a scădea corect o cîntărire din alta. De obicei greşelile devin aparente prin mărimea nepotrivirii şi rezultatele lor pot fi eliminate înainte de a analiza statistică a restului.

Erorile întîmplătoare (aleatoare) sînt cele care apar ori de cîte ori se fac măsurări subiective (inexacte). Ca exemple pot fi menţionate măsurarea volumului în locul în care trebuie înregistrată poziţia meniscului sau măsurarea densităţii optice în locul în care trebuie notată poziţia liniei sau indicatorului faţă de scală. Cînd se execută un număr mare de determinări, atunci erorile întîmplătoare vor fi atît pozitive cît şi negative şi vor da o valoare medie practic lipsită de erori de acest fel.

Totuşi, o eroare întîmplătoare care se introduce la prepararea unei soluţii standard — care se foloseşte, de exemplu, pentru etalonarea fotometrică sau a absorbţiei atomice — se va repeta în determinările următoare efectuate cu acea soluţie, ceea ce face ca ea să devină o eroare sistematică.

Erorile sistematice sînt erori care intervin în toate determinările dintr-o serie şi totdeauna în aceeaşi direcţie. Ele nu pot fi eliminate prin medierea rezultatelor aferente seriei, iar valoarea medie va conţine aceeaşi eroare. Erorile sistematice pot fi reduse prin medierea valorii medii cu alte valori, obţinute folosind metode diferite.

Erorile care apar în cursul unei analize de roci silicatice efectuată prin metode clasice au fost analizate de Chalmers şi Page [2], care, pe baza unor exemple, au conclus că redarea rezultatelor prin mai mult de trei cifre semnificative pare puţin justificată. Redarea prin cea de a doua zecimală (ceea ce revine la a 4-a cifră semnificativă în cazul silicei, de obicei, şi pentru aluminiu şi uneori pentru alţi constituenţi) este susţinută de Chayes [3], care a atras atenţia că o dată rotunjită această cifră nu mai poate fi reconstituită de cel care o foloseşte.

PRECIZIA ŞI ACURATEŢEA

După toate cîte s-au spus despre precizie şi acurateţe este surprinzător că încă există confuzii între cele două noţiuni.

Acurateţea poate fi definită ca măsura (gradul) pînă la care o analiză este capabilă să dea valoarea adevărată pentru un component, adică $X-\bar{x}$, unde X este valoarea „adevărată", iar $\bar{x}$ valoarea medie ($=\Sigma x/n$) a rezultatelor calculate dintr-o serie de n determinări. Deşi uşor de definit, acurateţea este dificil de măsurat, pentru că valoarea „adevărată" X rareori poate fi cunoscută, frecvent ea putînd doar să fie dedusă din alte metode de analiză, mai riguroase.

Precizia este măsura (gradul) în care rezultatele unei anumite serii de determinări se împrăștie în jurul valorii medii. Un procedeu prin care poate să fie raportată această împrăștiere este de a nota valorile maximă și minimă ale seriei, împreună cu valoarea medie calculată. Aceasta nu va oferi nici o idee despre modul în care rezultatele se abat de la valoarea medie sau se strîng în jurul acesteia; de aceea este preferabil să se calculeze parametrul cunoscut sub denumirea de *abatere standard s,* dată de formula

$$s=\sqrt{\frac{(\bar{x}-x)^2}{n-1}}.$$

Abaterea standard este un parametru determinat experimental și de aceea se asociază rezultatelor din care a fost calculată și nu neapărat oricărui set de rezultate, chiar dacă ele au fost obținute prin aceeași metodă. Orice schimbare a metodei, a probei de rocă, a analistului sau a laboratorului va afecta valoarea abaterii standard. Unii autori folosesc termenul *eroare standard;* însă acesta este bine să fie evitat, pentru că el a fost folosit pentru expresia $s/\sqrt{n}$ (eroarea standard a mediei).

Formula dată mai înainte se folosește frecvent pentru calcularea abaterii standard a unui set de rezultate, mai ales cînd o metodă nouă de analiză se cere evaluată sau comparată cu una mai veche, verificată deja. Nu întotdeauna se pot repeta schemele de analiză și în aceste cazuri abaterea standard poate să fie calculată din analize rezervă cînd acestea au fost executate pe un număr de probe (cel puțin 25, preferabil mai multe), folosind expresia

$$s=\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{2n}}.$$

în care d este diferența între rezultatele analizelor rezervă, iar n-numărul de analize-rezervă.

Alți parametri folosiți pentru a compara un set de rezultate cu altele sînt *dispersia* (s^2) și *coeficientul de variație* (exprimat prin 100 s/x), numit și *abatere relativă* și notat cu simbolul C. Abaterea relativă se folosește pentru a compara două seturi de rezultate, în procente.

Ceea ce produce confuzii, uneori este faptul că o serie de rezultate pot să fie precise dar lipsite de acuratețe sau, invers, pot să prezinte acuratețe dar să fie imprecise. Un analist care folosește un balon cotat cu o eroare de gradație va obține rezultate de o acuratețe nesatisfăcătoare, indiferent de atenția cu care lucrează și cît de precise sînt rezultatele pe care le obține. Dimpotrivă, lucrînd cu aparate bine etalonate, toate erorile de diluție pînă la semn vor fi mediate după o serie de determinări și se va obține o valoare exactă din ceea ce ar fi putut să fie un grup de rezultate inexacte. Acesta este ilustrat de rezultatele din tabelul 6, în care sînt date trei serii de determinări pentru fer din roci granitice R117, obținute de trei analiști care au lucrat independent folosind, toți, aceeași metodă fotometrică.

Rezultatele analistului *A* sînt bune, atît în ceea ce priveşte acurateţea cît şi în ceea ce priveşte precizia (într-un studiu interlaboratorial folosind acest material valoarea medie obţinută din 12 analize independente a fost 1,27%; Mercy şi Saunders au obţinut valori de 1,28—1,30% şi o medie de 1,30% prin 5 metode diferite). Rezultatele analistului *B* (un analist fără experienţă) arată o medie, de asemenea, bună, dar rezultatele prezintă o împrăştiere prea mare între determinări pentru a fi acceptate. Rezultatele obţinute de analistul *C* au precizia care se poate aştepta de la această metodă, dar nu prezintă acurateţe. Această inacurateţe neobişnuită a constituit urmarea unor greşeli în cîntărirea materialului folosit.

Tabelul 6. **Conţinutul de fer din granit, determinat de trei analişti, prin metoda fotometrică, exprimat în procente de Fe_2O_3**

	Analistul A	Analistul B	Analistul C
	1,27	1,28	1,20
	1,28	1,36	1,18
	1,28	1,30	1,18
	1,27	1,20	1,21
	1,29	1,22	1,18
	1,28	1,27	1,20
$\bar{x}$	1,28	1,27	1,19
s	0,008	0,059	1,21

Termenii *reproductibilitate* şi *repetabilitate* se întîlnesc adeseori în legătură cu precizia. În accepţia uzuală *repetabilitatea* se calculează cu abaterea standard a unei serii de rezultate obţinute de un singur analist care face toate determinările în acelaşi timp sau într-un interval foarte scurt. Prin contrast *reproductibilitatea* este abaterea standard a unei serii de rezultate obţinute de un număr de analişti lucrînd în laboratoare diferite, de obicei la date diferite şi mai ales cu seturi diferite de aparate. Diferenţa dintre cei doi termeni pare să fie de mare fineţe, însă ea este aplicată de unii autori.

Reproductibilitatea şi repetabilitatea pot fi ilustrate de două serii de rezultate obţinute la determinarea conţinutului de crom dintr-un diabaz de la Centerville, Va, S.U.A. Prima serie din tabelul 7 coloana A constă din 15 determinări făcute de autor numai prin metoda descrisă

Tabelul 7. **Conţinuturile de crom al diabazului W-1 [7]. Vezi şi fig. 7 şi 8**

	A Cr, ppm			B Cr, ppm				
	128	117	113	100	110	120	130	140
	138	133	124	180	150	100	116	130
	123	126	129	120	170	120	105	100
	123	126	118	130	124	160	144	115
	122	124	117	112	141,5	110	135	125
				125	113	116,3	154	
n	15			29				
X	124 ppm			126 ppm				
interval	113—138 ppm			100—170 ppm				
s	6,5 ppm			19 ppm				
C	5,2 procente			15 procente				

în cap. 20 (măsurarea fotometrică a soluţiei alcaline de cromat după topirea materialului de rocă cu un amestec de carbonat anhidru de sodiu şi clorat de potasiu, urmată de o extracţie apoasă a topiturii). A doua serie de rezultate (coloana B), prezentate de Ahrens şi Fleischer [6] şi de Fleischer [7], au fost obţinute de un număr de analişti care au lucrat cu metode diferite, în laboratoare diferite într-un interval de cîţiva ani.

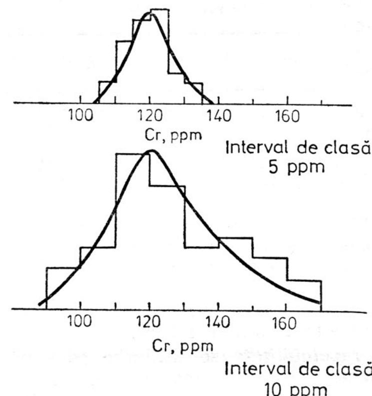


Fig. 7. Histogramele conţinuturilor de crom determinate în proba W-1 [7].

Datele din coloana *A* demonstrează repetabilitatea rezultatelor obţinute printr-o singură metodă, în timp ce datele din coloana *B* arată reproductibilitatea rezultatelor la determinarea cromului. Valorile medii ale celor două seturi de rezultate nu diferă mult, deşi deşi abaterea standard calculată pentru determinările din al doilea set este, aşa cum era de aşteptat, mai mare decît pentru primul set de determinări efectuate de acelaşi analist. Rezultatele din tabel sînt proiectate pe histogramele din fig. 7, cu intervale de 5 şi respectiv 10 ppm, iar distribuţia rezultatelor este arătată în fig. 8.

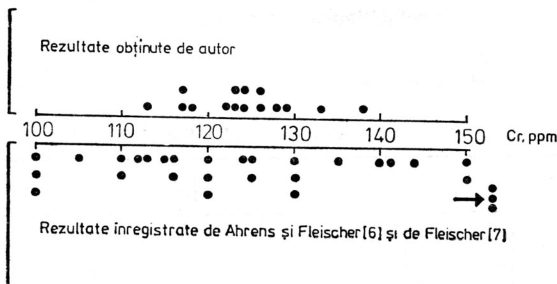


Fig. 8. Distribuţia conţinuturilor de crom în proba W-1, după histogramele din fig. 7.

INTERVALE DE ÎNCREDERE

După cum s-a arătat mai înainte, erorile de analiză pot fi sistematice sau întîmplătoare. Erorile sistematice afectează acurateţea determinării, adică a poziţiei valorii medii faţă de valoarea „adevărată“, iar

erorile întîmplătoare dau naștere atît la abateri pozitive cît și la abateri negative de la valoarea medie din care se calculează precizia. Erorile din ultima categorie se distribuie, de obicei, în jurul valorii medii. Curbele distribuției normale sînt bine cunoscute în determinările experimentale și sînt bine caracterizate statistic; ele pot fi obținute din histograme în care numărul total de rezultate este foarte mare, iar intervalul de clasă este foarte mic. La analiza rocilor silicatice, rareori se dispune de suficiente determinări pentru o astfel de prelucrare statistică, însă o aproximare față de curba de distribuție normală poate să fie obținută prin trasarea unei curbe de distribuție de tip Gauss ajustată pe o histogramă a rezultatelor de care se dispune. Așa s-a procedat în cazul celor două seturi de rezultate ale anlizelor cromului din fig. 7.

Din curba normală se poate calcula ce proporție din numărul total de rezultate va fi situată într-un anumit interval față de valoarea medie. De exemplu, două treimi din toate rezultatele vor fi cuprinse în interiorul unei abateri standard a valorii medii, aproximativ 95% din rezultate se vor afla în două abateri standard, și peste 99% în trei abateri standard ale valorii medii. Aceasta permite încadrarea determinărilor în intervale de încredere. Astfel, un rezultat exprimat ca 11,04% $Fe_2O_3 \pm 0{,}06$% la nivelul de încredere de 95% arată că o serie de determinări a fost efectuată la valoarea medie de 11,04% Fe_2O_3 cu o abatere standard de 0,03%. Aceasta permite predicția că 95% din toate aceste determinări vor da rezultate cuprinse în intervalul 10,98—11,10%, iar 99% din rezultate se vor situa în intervalul 10,95—11,13%. Aceste cifre sînt aproximări adecvate pentru o distribuție normală a rezultatelor, însă ele permit să se facă predicții rezonabile și dintr-un număr mic de rezultate ale determinărilor de care se dispune de obicei, și care pot să fie considerate ca parte a unei distribuții normale.

SEMNIFICAȚIA REZULTATELOR

Este relativ ușor de comparat două seturi de rezultate examinînd valorile lor medii, abaterile standard și coeficienții de variație. Ceea ce este mai dificil este de a stabili dacă diferențele observate sînt semnificative sau nu. Într-o anumită măsură această evaluare este subiectivă, și pentru rezolvarea ei se calculează probabilitatea că diferențele observate sînt semnificative. Ca exemplu de calcul se menționează lucrarea unui analist care a determinat cromul dintr-o probă printr-o metodă similară cu aceea prezentată la pag. 204 și care a obținut ca rezultate 111, 113 și 113 ppm Cr. Aceste rezultate sînt foarte apropiate cu acelea obținute de autor (tabelul 7, coloana A), dar valoarea de 112, ppm este situată în afara intervalului dat. Prezintă aceste rezultate noi o diferență semnificativă? Care este probabilitatea ca ele să fi apărut întîmplător și

ca determinări ulterioare ale acestui analist să indice că rezultatele lui aparțin distribuției inițiale a rezultatelor.

Problema poate fi examinată folosind distribuția Student* [8]. Această distribuție, notată cu t definește limita de variație care este de așteptat de la o probabilitate dată pentru fiecare grad de libertate. Valorile ei sînt date sub formă de tabele în lucrări de statistică, iar sub formă abreviată în lucrări de chimie analitică [9].

Prin exemplul de mai jos urmărim să stabilim dacă noul set de rezultate cu $X=112$ și $n=3$ este compatibil cu $x=124$ și $s=6{,}5$.

Cu aceste date calculăm distribuția t:

$$t=\frac{|X-\bar{x}|\sqrt{(n-1)}}{s}=\frac{112-124\times\sqrt{2}}{6{,}5}=2{,}7.$$

Prin introducerea valorilor t în tabelul cu 2 grade de libertate $[=(n-1)]$ se obține $t=2{,}7$, între probabilitatea $P=0{,}10$ și $P=0{,}20$. Aceasta înseamnă că există o probabilitate între 10 și 20% ca aceste noi rezultate să nu difere de cele din setul anterior. O probabilitate cuprinsă între 5 și 10% va fi considerată semnificativă, iar sub 5%, foarte semnificativă. Astfel cu toate că s-ar putea să avem rețineri în privința valabilității noilor date și deși putem considera că sînt necesare încă alte determinări, nu există indicii că rezultatele diferă în mod semnificativ.

O altă problemă, întrucîtva similară, este aceea a comparării rezultatelor obținute pentru o probă cu rezultatele obținute pe o altă probă, ca în exemplul ce urmează:

În 1951 au fost publicate date comparative asupra rezultatelor analizelor efectuate în laboratoare diferite. S-au dat rezultate detaliate a circa 30 analize complete, efectuate pe două roci silicatice: un diabaz W_1 (la care ne-am mai referit anterior) și un granit G-1.

O comparație similară, la scară mult mai limitată, a făcut și autorul acestei cărți în anii 1960—1962, folosind o altă rocă, granitică, R_{117}, provenind din insula Shetland. În felul acesta probele diferă și ca proveniență (cercetare). Problema care se ridică este de a stabili dacă există o bază statistică pentru a se afirma că rezultatele aferente probei R_{117} reprezintă o îmbunătățire față de cele anterioare, aferente probei G-1.

Aceste două seturi de rezultate pot fi comparate luînd în considerație dispersia s^2 pentru fiecare constituent. Raportul dintre dispersia mai mare și dispersia mai mică este cunoscut sub denumirea de „valoare F", iar semnificația acestor valori poate fi determinată din tabele, în același mod ca și pentru valorile t. Rezultatele determinărilor ferului total obținute prin cele două seturi de analize complete sînt date în tabelul 8, împreună cu parametrii celor două distribuții calculate din valorile individuale. (Rezultatele aferente probei G-1 sînt numai dintre cele originale, preluate din articolul publicat de Schlecht și Steves [10]).

Etapa următoare o constituie stabilirea unei *ipoteze de zero*, prin care să se demonstreze că nu există diferență semnificativă între dis-

* Numele de scriitor al lui W. S. Gosset.

Tabelul 8. **Conținutul de fer total calculat pentru două probe G-1 și R117**

Proba G-1				Proba R117	
1,29	1,91	2,04	2,34	1,26	1,28
2,47	1,86	1,92	1,94	1,02	1,32
1,99	2,01	2,10	2,16	1,20	1,28
2,26	2,99	1,84	1,85	1,29	1,30
1,86	1,91	1,91	2,13	1,30	1,30
2,20	2,27	1,88	1,90	1,30	1,36
1,92	1,94	1,96	2,00		
1,83	1,83				
n	30			12	
$\bar{x}$	2,02%			1,27%	
s	0,28%			0,086%	
C	14%			6,8%	

tribuția valorilor aferente ferului în analiza R 117 și distribuția acelorași valori în analiza G-1, ceea ce s-ar întîmpla dacă raportul dispersiilor ar fi egal cu unitatea. Astfel problema se reduce la calcularea valorii F și a mărimii abaterii acesteia de la unitate.

Înainte de aceasta, însă, este necesar să se examineze dacă sau nu abaterile standard ale acestor seturi de rezultate se asociază cu mărimea valorii medii. Date experimentale au arătat că la multe analize, dar în nici un caz la toate, există o anumită relație între acești parametri. Ca o primă aproximație, această relație poate fi considerată liniară și se poate aplica o corecție pentru ca cele două dispersii să poată fi comparate față de aceeași valoare medie, care în acest exemplu este de 1,27% Fe_2O_3. În consecință, abaterea standard corectată pentru G-1 este dată de expresia

$$S_{2(G-1)} = \frac{S_{1(G-1)} \times \bar{x}_{(R117)}}{\bar{x}_{(G-1)}} = 0{,}18\%$$

Aplicînd corecția Bessel

$$S^2_{2(G-1)} = \frac{(0{,}18)^2 \times n}{n-1} = 0{,}0335 \text{ (unde } n=30)$$

și

$$S^2_{(R117)} = \frac{(0{,}086)^2 \times n}{n-1} = 0{,}0080 \text{ (unde } n=12)$$

$$F = \frac{0{,}0335}{0{,}0080} = 42$$

În tabelele cu valori F nu se dă valoarea pentru 29 grade de libertate (adică 30—1), cea mai apropiată fiind valoarea pentru 30 grade de libertate, pentru care $F=2{,}57$ la nivelul de 5% și 3,94 la nivelul de 1%. De

aceea se poate conclude că şansa ca ipoteza de zero să fie corectă este mai mică de 1%, deci că semnificaţia ultimelor rezultate este mult mai bună.

TESTUL χ^2

Testările semnificaţiei rezultatelor calculate pe baza distribuţiei *t* sau a valorilor *F* nu sînt singurele procedee de evaluare a semnificaţiei datelor geochimice. Multe din seturile de valori numerice disponibile în prezent pot fi convertite în distribuţii de frecvenţă, care pot să fie examinate apoi prin *testul* χ^2. Acesta se foloseşte pentru a evalua probabilitatea că un set dat de rezultate experimentale sînt în acord cu o anumită teorie, de exemplu probabilitatea că o serie de analize replici (rezervă) ale unei probe sînt distribuite normal în jurul valorii medii, aşa cum ar fi de aşteptat dacă metoda folosită ar fi lipsită de erori sistematice. În exemplul care urmează se examinează cu ajutorul testului χ^2 o serie de valori ale conţinuturilor de wolfram dintr-o clasă de roci silicatice, cu scopul de a stabili valabilitatea legii repartiţiei logaritmice normale.

Tabelul 9A. **Conţinuturile de wolfram al unor roci granitice, ppm**

1,4	0,5	0,8	0,5	1,9	1,3	1,5	2,2	1,5	1,5
1,5	1,5	1,1	3,1	1,4	3,1	1,9	3,3	3,7	3,5
3,7	1,3	3,1	2,4	1,6	3,7	2,6	9,2	7,7	11,9
12,0	4,5	0,6	0,3	0,5	0,2	0,4	1,1	—	0,1
0,2	1,0	7,7	0,1	1,2	1,1	2,3	1,7	1,7	1,1
0,4	0,2	1,5	0,2	0,5	1,1	1,2	1,9	—	—

Tabelul original indică şi localităţile din care provin probele.

În tabelul 9 A sînt cuprinse valorile conţinuturilor de wolfram determinate dintr-un număr de 58 de roci granitice [11]. Acest număr de rezultate este mic pentru ca pe baza lui să se tragă vreo concluzie privind sistemul de distribuţie, însă asimetria distribuţiei se evidenţiază imediat. Acest lucru poate să fie confirmat de o histogramă a rezultatelor [11], care conduce la ipoteza că ele au o distribuţie lognormală. Media celor 58 valori de conţinuturi este de 2,1 ppm, iar abaterea standard este 2,5 ppm. Media geometrică $\overline{x}_g$ (adică media valorilor log) este de 1,2 ppm, iar abaterea standard s_g a valorilor log este 0,49 log ppm.

Acum valorile rezultatelor cuprinse în tabelul 9 A pot să fie transformate într-o distribuţie de frecvenţă cu intervale de clasă egale cu abaterea standard, aşa cum s-a arătat în tabelul 9 B, coloana „frecvenţe observate".

Înainte de a merge mai departe cu calcularea lui χ^2 este necesar să vedem dacă există limitări şi ce limitări afectează calculul. Pentru aplicaţii de acest gen există numai două limitări care trebuie luate în consideraţie. Numărul total de observaţii trebuie să fie mare şi nici o celulă de frecvenţă să nu conţină numere mici. Cu cît este mai mare nu-

Tabelul 9B. **Conținuturile de wolfram ca distribuție de frecvență**

Elemente de frecvență	Frecvența observată	Frecvența presupusă*
1. $(\bar{x}_g - 3\bar{s}_g)$ la $(\bar{x}_g - 2s_g)$ (0,041 ppm la 0,102 ppm)	3 } 8	1,3 } 9,2
2. $(\bar{x}_g - 2s_g$ la $(\bar{x}_g - s_g)$ (0,102 ppm la 0,4 ppm)	5	7,9
3. $(\bar{x}_g - s_g)$ la (x_g) (0,4 ppm la 1,2 ppm)	18	19,8
4. $(\bar{x}_g)$ la $(\bar{x}_g + s_g)$ (1,2 ppm la 3,7 ppm)	2,5, 5	19,8
5. $(\bar{x}_g - s_g)$ la $(\bar{x}_g + 2s_g)$ (3,7 ppm la 11,6 ppm)	4,5 } 6,5	7,9 } 9,2
6. $\bar{x}_g + 2s_g$ la $(\bar{x}_g + 2s_g)$ (11,6 ppm la 35 ppm)	2	1,3

* Lognormalitatea presupusă calculată din distribuția frecvențelor într-o distribuție normală (68% din rezultate $\pm s$ din $\bar{x}$, 95% în $2s$ și peste 99% în $3s$.

mărul total de valori cu atît este mai bine; $n=58$ nu este un număr foarte mare, dar se consideră suficient ($n=50$ poate fi considerat ca limită inferioară). Totuși, celulele numerotate cu 1, 5 și 6 în tabelul 9 B conțin fiecare mai puțin de 5 valori, care reprezintă numărul cel mai mic ce poate fi acceptat într-o celulă. Această dificultate poate fi ocolită prin combinarea celulelor 1 cu 2 și 5 cu 6.

Valoarea χ^2 poate fi acum calculată astfel:

$$\chi^2 = \sum\left(\frac{\textit{frecvența observată} - \textit{frecvența așteptată}}{\textit{frecvența așteptată}}\right) =$$

$$= \frac{(1,2)^2}{9,2} + \frac{(1,8)^2}{19,8} + \frac{(5,7)^2}{19,8} + \frac{(2,7)^2}{9,2} = 2,75.$$

Ca și distribuția t Student și distribuția valorilor F, valorile distribuției χ^2 sînt date în manuale de analiză statistică. Există atît tabele ale acestor valori cît și grafice care dau valorile χ^2 pentru un număr de probabilități cu diferite grade de libertate. În exemplul dat aici există patru celule de frecvență, dar stabilind trei dintre ele derivă automat cea de a patra. De aceea există numai trei grade de libertate. Prin introducerea în tabelul cu χ^2 a valorilor la trei grade de libertate $\chi^2=2,75$ este cuprins între $P=0,30$ și $P=0,50$. Cu alte cuvinte, există o probabilitate între 30 și 50% ca aceste rezultate ale determinărilor conținutului de wolfram din o serie de roci granitice să facă parte dintr-o distribuție lognormală. Pentru acest caz se consideră că există o concordanță foarte bună între frecvențele observate și cele anticipate.

Este cazul, poate, să menţionăm că o concordanţă prea bună este suspectă. Deşi este posibil, totuşi, rareori se întîmplă ca frecvenţa observată să fie exact egală cu cea presupusă ($P=1,0$), iar cînd se întîmplă să fie, datele trebuie să fie examinate în scopul verificării veridicităţii lor.

Prin exemplele date am intenţionat doar să introducem pe cititorii de specialitate în aplicarea metodelor statistice; pentru detalii sau pentru o analiză mai riguroasă a rezultatelor trebuie consultate manuale de specialitate. Dintre cărţile apărute în limba engleză se recomandă *Statistical Methods for Research Workers*, de R. A. Fisher (Oliver and Boyd, 13^{th} editions, 1963) sau *Design and Analysis of Industrial experiments*, de P. L. Davies (Oliver and Boyd, 2 edition 1956).

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. FAIRBAIRN H. W., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1953) **4**, 143.
2. CHALMERS R. A. and PAGE E. S., *Geochim Cosmochim. Acta* (1957) **11**, 247.
3. CHAYES F., *Amer. Mineral.* (1953) **38**, 784.
4. MERCY E. L. P. and SAUNDERS M. J., *Earth Planet. Sci. Lett.* (1966) **1**, 169.
5. HINCHEN J. D., *J. Gas Chromatog.* (1967) **5**, 641.
6. AHRENS L. H. and FLEISCHER M., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1113, p. 89, 1960.
7. FLEISCHER M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1965) **29**, 1263.
8. GOSSET W. S., *Biometrika* (1908) **6**, 1.
9. WILSON C. L. and WILSON D. W., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Vol. 1A, 1959.
10. SCHLECHT W. G. and STEVENS R. E., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 980, p. 7, 1951.
11. JEFFERY P. G., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1959) **16**, 278.

7. ALUMINIU

OCURENȚĂ

Dintre toate elementele prezente în rocile magmatice care formează crusta terestră, numai oxigenul și siliciul sînt mai abundente decît aluminiul. Dunitele și peridotitele — primele roci care cristalizează din topitura magmatică — conțin foarte puțin aluminiu, acest element concentrîndu-se, deci, în fracția de soluție magmatică ce rămîne, pentru ca apoi să apară în conținuturi cu mult mai mari în stadiul principal al cristalizării. Apoi conținutul de aluminiu descrește în stadiile care urmează, pe măsură ce se produce diferențierea magmatică (v. fig. 9).

Mineralele silicatice care conțin aluminiu sînt micele, feldspații și feldspatoizii și, într-o mai mică măsură, mulți dintre amfiboli și piroxeni. Unele dintre cele mai importante minerale de aluminiu nu cristalizează în stadiile principale ale diferențierii magmei silicatice, ci apar împreună cu concentrațiile de elemente rare în stadiul pegmatitic sau în alte stadii de formare a rocilor; printre mineralele de aluminiu din această categorie se numără berilul, spodumenul, topazul, ambligonitul și criolitul. Andaluzitul, silimanitul și kyanitul — aluminosilicați importanți din punct de vedere industrial — întîlnite în roci metamorfice conțin pînă la 60% Al_2O_3. Dintre mineralele mai rare de aluminiu se menționează corindonul, crisoberilul, turcoasa, alaunul și alunitul.

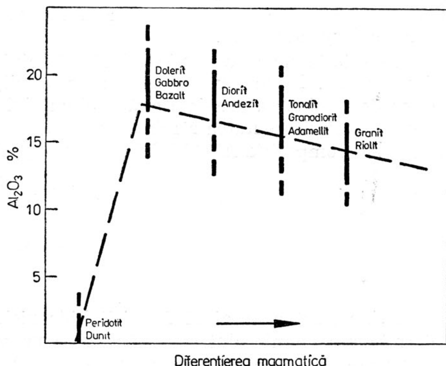


Fig. 9. Conținuturile de aluminiu ale rocilor silicatice.

Principalele surse de aluminiu (ca metal) sînt

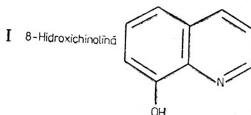
minereurile de bauxită și laterit, care conțin mineralele diaspor, boehmit și gibbsit — oxizi hidratați contaminați, de regulă, cu oxid feric hidratat. Caolinul, un produs de alterare a feldspatului, este, de asemenea, un minereu care se exploatează la scară largă.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Metode gravimetrice. În procedeul clasic de determinare a aluminiului *prin diferență,* ferul, aluminiul și alte elemente din grupa amoniului erau precipitate împreună și dozate ca „oxizi". Conținuturile în celelalte elemente (altele decît aluminiul) din acest reziduu se determinau separat, iar conținutul de aluminiu se calcula prin diferență. Acest procedeu este descris mai pe larg în cap. 4 (Determinarea sumei oxizilor). El implică determinarea cu precizie a ferului, titaniului, vanadiului, cromului, fosforului și a acelei părți din mangan (inclusiv a nichelului dacă este prezent în cantități mai mari decît urme) precipitată cu elemente din grupa amoniului.

Determinarea aluminiului prin diferență nu este satisfăcătoare, pentru că o mică cantitate de aluminiu de obicei scapă precipitării cu amoniac și poate să fie recuperată din filtrat, și pentru că orice eroare în determinarea elementelor din grupa amoniului care rămîn în reziduu se va cumula și se va reflecta în erori similare la determinarea conținutului de aluminiu. Urmele de silice care rămîn în soluție după deshidratarea și extracția fracției principale de silice, vor fi antrenate în precipitatul cu amoniac și dacă nu vor fi recuperate și determinate vor fi calculate drept aluminiu.

În soluție de acid acetic diluat, aluminiul formează cu *8-hidroxichinolina* (fig. I) un compus galben insolubil, care poate să fie folosit pentru determinarea gravimetrică a aluminiului. Complexul poate să fie uscat, pînă cînd greutatea rămîne constantă, la temperatură de 130—140°, cînd el are compoziția $Al(C_9H_6ON)_3$ cu 11,10% Al_2O_3.



Principalul avantaj al folosirii hidroxichinolinei ca reactiv pentru determinarea aluminiului este că aceasta permite o determinare directă. Din păcate, însă, un mare număr de alte elemente formează complecși similari cu acest reactiv, și de aceea este necesar ca mai întîi să se facă o separare. Ori chiar dacă această precipitare a aluminiului se face cu

multă grijă, precipitatul are tendința de a oclude mici cantități de reactiv, ceea ce face ca rezultatele să fie exprimate prin conținuturi mai mari.

Determinarea titrimetrică. *8-hidroxinolina* poate să fie folosită ca bază pentru determinarea titrimetrică indirectă a aluminiului, prin bromurarea reactivului. Complexul de aluminiu precipitat se dizolvă într-un acid mineral diluat și se titrează cu o soluție standard de bromat de potasiu. Roșul de metil, care se distruge sub acțiunea unui exces al reactivului de oxidare, se folosește pentru a indica punctul final aproximativ. Acesta lasă un ușor exces de bromat, care se poate măsura prin adăugare de iodură de potasiu și continuînd titrarea cu soluție etalon de tiosulfat de sodiu, pînă cînd dispare culoarea albastră pe care aceasta o dă cu amidon. Ca și în cazul metodei gravimetrice cu 8-hidroxinolină, și la această determinare este necesară o separare prealabilă de elementele care interferă în determinare conducînd la valori mai mari decît cele reale, datorită micilor cantități de coprecipitat al reactivului.

Determinarea cu EDTA și CyDTA. Aluminiul formează cu *EDTA (acid etildiamintetraacetic)* un complex foarte stabil, însă reacția este extrem de lentă la temperatura camerei; formarea complexului se realizează, însă, în cîteva minute la temperatura de fierbere. Din acest motiv, precum și datorită faptului că lipsesc indicatori, în majoritatea metodelor titrimetrice de determinare a aluminiului cu EDTA se adaugă reactiv în exces, fierbînd soluția pentru a desăvîrși formarea complexului și titrînd, apoi, reactivul în exces cu un alt ion de metal pentru care se dispune de un indicator. Dintre metalele propuse să fie folosite în acest scop se menționează: zincul, cu oranj de xilenol, ca indicator [1]; zinc cu ditizonă; thoriu cu roșu S de alizarină [3]; plumb cu PAR [4]; cupru cu violet de pirocatechină [5].

Rezultate ceva mai bune se pot obține înlocuind EDTA cu *CyDTA* (acid cyclohexandiamintetraacetic), care reacționează mult mai ușor cu aluminiul [6]; întrucît, însă, lipsesc indicatori adecvați, se preferă încă metoda retitrării complexului în exces.

De regulă, este necesar ca aluminiul să se separe de alte elemente care reacționează cu EDTA și CyDTA, cum sînt ferul și titanul, precum și vanadiul, manganul, nichelul și cromul (toate aceste elemente putînd ajunge la proporții de element minor în roci silicatice). Evans [7] a propus un procedeu care implică două retitrări cu CyDTA, care nu mai necesită o separare prealabilă. Prima titrare dă suma ferului, aluminiului și titanului. În cea de a doua este titrat numai ferul, iar aluminiul și titanul sînt mascate cu ion de fluorură. Apoi, conținutul de titan se determină fotometric într-o alicotă separată de soluție de rocă, ceea ce face posibilă calcularea conținutului de aluminiu prin diferență. Nichelul prezent în probă va fi raportat ca fer, iar cromul sau zirconul vor fi raportate ca aluminiu.

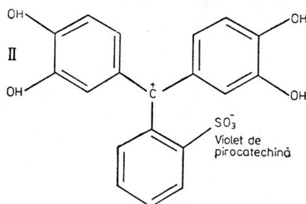
Determinarea fotometrică. Dintre numeroșii reactivi sugerați pentru determinarea fotometrică, nici unul nu este specific sau măcar selectiv pentru aluminiu. Timp de cîțiva ani s-a pledat pentru aplicarea

unor procedee bazate pe formare de lacuri colorate cu anumiți compuși organici, cum sînt *aluminonul* (acid tricarboxilic de aurină) [8], *eriocromcianina R* [9] ori *roșu S de alizarină* [10, 11], însă s-a văzut că aceștia sînt supuși interferenței perturbatoare de către fer și alte elemente existente în roci silicatice și că nu asigură precizia dorită.

Determinarea cu 8-hidroxinolină. Complexul care îl formează aluminiul cu 8-hidroxinolina, descris anterior la determinarea gravimetrică și la determinarea titrimetrică a aluminiului, poate să fie folosit și pentru determinarea fotometrică. Soluția galbenă are o densitate optică maximă la o lungime de undă de circa 400 nm, iar legea Beer-Lambert este valabilă pînă la cel puțin 200 μg Al_2O_3 la 25 ml cloroform. O ușoară decolorare se produce îndeosebi cînd soluțiile sînt expuse direct la lumina solară, motiv pentru care Riley [12] recomandă păstrarea lor într-un dulap în care nu pătrunde lumina. Stabilitatea depinde, într-o anumită măsură, de calitatea cloroformului folosit [13].

Riley [12] a descris aplicarea metodei fotometrice la roci silicatice folosind *2 : 2′-dipiridil* pentru a complexa ferul prezent în soluție, aplicînd o corecție pentru titan. Manganul nu interferă. Rezultate inferioare se obțin dacă ionii de fluorură nu sînt eliminați complet (de notat că urmele neînsemnate de fluorură pot să fie complexate prin adăugarea de beriliu).

Determinarea cu violet de pirocatechină (numit și *violet de catechol* sau *catecholsulfonftaleină (fig. II)*. Cu violet de pirocatechol, aluminiul formează un complex albastru, care a fost utilizat de Wilson și Sergeant pentru determinarea aluminiului din roci și minerale silicatice. Valoarea *p*H recomandată este de 6,1—6,2 și se obține cu o soluție tampon amestec de acetat de amoniu și acid acetic. Culoarea se dezvoltă timp de circa 1 oră, după care rămîne practic constantă. Legea Beer-Lambert este valabilă pînă la 80 μg de Al_2O_3 la 100 ml de soluție, iar valorile maxime ale densității optice se obțin la o lungime de undă de 580 nm.

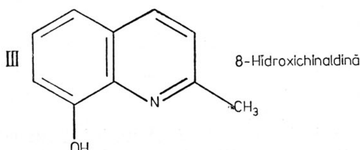


În determinare interferă multe elemente, însă pentru o determinare în care nu se cere o acuratețe foarte mare se adaugă o soluție de 1 : 10-fenantrolină, care va complexa ionul de fer, rămînînd titanul ca singurul element major perturbant pentru care este necesară o corecție. Există o metodă mai precisă (prezentată în detaliu în cele ce urmează) prin care ferul, titanul, vanadiul și zirconul sînt eliminate prin extracție cu cupferron.

Alți reactivi fotometrici. Pentru determinarea fotometrică a aluminiului au fost propuși numeroși reactivi, însă numai foarte puțini dintre ei s-au dovedit aplicabili la analiza rocilor silicatice. Dintre reactivii folosiți în alte scopuri și care au aplicații în acest domeniu se menționează: *crom azurol S* [15, 16], *oranj de xilenol* [17], *stilbazo* [18]* și *roșu de pirogalol* [19].

Spectroscopia de absorbție atomică. Una dintre primele metode care au folosit această tehnică implică extracția cupferatului de aluminiu în soluție de isobutilmetil cetonă, care apoi era pulverizată într-o flacără de oxiacetilenă [20]. Procedeul nu era suficient de sensibil. În lucrări mai recente [21, 22] s-a propus utilizarea de arzătoare puternice, cu oxid azotos. Formarea de compuși și alte efecte secundare fac ca aluminiul să fie unul dintre elementele cele mai dificile de determinat prin această tehnică. Sînt necesare încă cercetări pînă se vor obține rezultate de încredere pentru roci și minerale silicatice.

Separarea aluminiului. *8-Hidroxichinaldina* (fig. III), spre deosebire de 8-hidroxichinolină nu formează un complex insolubil de aluminiu în soluția diluată de acid acetic și poate fi folosită pentru a precipita ionii de fer, titaniu și alte metale. Acest compus a fost propus de Hynek [23] pentru separarea aluminiului de acele elemente care interferă în determinarea gravimetrică cu 8-hidroxinolină. S-a observat, însă, că în prezența unui procent mare de fer, se pierd mici cantități de aluminiu din soluție prin coprecipitare. Riley și Williams [24] au folosit extracția cu 8-hidroxichinaldină la $pH=10$ pentru a elimina ferul, cromul, nichelul și vanadiul din soluție. Titaniul nu se elimină la acest pH, ci este extras prin o a doua operație, la $pH=4$, înainte de a forma com-



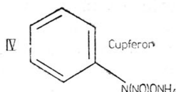
plexul de aluminiu cu 8-hidroxinolină la pH-ul de 4,5; acest pH scăzut a fost ales pentru a preveni formarea de complecși cu beriliu și mangan, care de asemenea nu sînt eliminate nici cu 8-hidroxichinaldină. Zirconul nu este extras, cu toate că el este prezent în rocile silicatice în cantități suficiente pentru a perturba determinarea aluminiului. Cînd este prezent în cantități mai mari, el poate fi îndepărtat sub formă de lac de culoare mov cu acid sulfonic de chinalizarină (la pH-ul de 4,5), care nu este extras cu aluminiul în soluția de cloroform.

N-Nitrosophenylhidroxilamina (v. fig. IV) (folosită ca sare de amoniu cu numele uzual de *„cupferron"*) formează complecși insolubili cu ferul feric, titan și vanadiu. Aceștia pot fi îndepărtați din soluția apoasă de acid prin extracție cu cloroform [25]. Aluminiul rămîne în faza apoasă

---

* acid 4,4-bis(dihidroxifenilazo)stilben-2,2'-disulfonic

și poate, după extracția reactivului în exces și îndepărtarea cloroformului rezidual, să fie determinat gravimetric, titrimetric sau fotometric cu 8-hidroxichinolină. Soluțiile de cupferron în cloroform sînt instabile și trebuie păstrate la gheață, sau, de preferință, se prepară cînd se folosesc, din reactivi solizi. Dar chiar și reactivul solid se degradează, astfel că trebuie să se folosească numai cupferon proaspăt și de bună calitate.



Există mai multe procedee bazate pe folosirea cupferronului, iar separările realizate diferă puțin. Vlacil și Zatka [26] descriu o separare cu cupferron în două etape, mai întîi dintr-o soluție de 2% acid sulfuric, apoi dintr-o soluție tampon la *p*H de 5—5,6, pentru îndepărtarea fierului, titanului și altor elemente, avînd în vedere că, așa cum s-a arătat, titanul nu este extras dacă *p*H-ul este de aproximativ 10 [24]. Kiss [27] a recomandat un procedeu bazat pe îndepărtarea ferului prin izobutilmetil cetonă din acid clorhidric 6N, înainte de a îndepărta titanul cu cupferron. Aceasta permite ca determinarea ferului să se facă din aceeași porție de probă de rocă. Miller și Chalmers [28] au extras cupferați de fer, titaniu și vanadiu într-o soluție de *o*-diclorbenzen înainte de a extrage aluminiul și beriliul în eter dietilic sub formă de complecși cu acetilacetonă. Manganul și nichelul nu sînt extrase cu cupferron; există unele îndoieli și în ceea ce privește extracția cromului, care poate, însă să fie îndepărtat prin volatilizare sub formă de clorură de cromil [29].

Precipitarea cu hidroxid de sodiu. Pitchard [30] a executat o separare bazată pe precipitarea cu hidroxid de sodiu în prezența CyDTA. Se explică că aluminiul este reținut în soluție, iar ferul, titanul, magneziul, manganul și calciul precipită. Acest procedeu a fost investigat de Mercy și Saunders [31], care au semnalat pierderi de aluminiu prin absorbție pe precipitatul de hidroxid.

Separarea cu schimbare de ioni. Aluminiul nu este reținut dacă se lasă să treacă soluții de roci silicatice (și altele) în acid corhidric printr-o coloană de rășină schimbătoare de ioni puternic bazică. Aceasta permite să se realizeze o bună separare de fer, cobalt și zinc, care sînt reținute din soluții 9 M în acid clorhidric.

Titaniul și manganul acompaniază aluminiul în eluatul din coloană. Acest procedeu este indicat cînd se dorește o determinare separată a ferului dintr-o aceeași probă.

Electroliza cu catod de mercur. Ferul, cromul, cobaltul, nichelul, zincul și un număr de alte elemente pot fi îndepărtate din soluția diluată de acid sulfuric prin electroliză, folosind un catod lichid de mercur [32]. Aluminiul rămîne în soluție diluată. Acest procedeu de separare nu are aplicație largă la silicați și la alte roci, pentru că titanul, vanadiul, zirconiul și fosforul nu sînt eliminate la catod, ci rămîn în soluție cu aluminiul.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ CU 8-HIDROXICHINOLINĂ

În procedeul pe care îl descriem aici, ferul, titaniul și alte elemente sînt eliminate printr-o extracție a cupferaților lor în cloroform, urmată de o precipitare directă a aluminiului în faza apoasă cu 8-hidroxichinolină. Precipitatul se colectează, se usucă pînă cînd greutatea rămîne constantă, într-un cuptor electric, apoi se cîntărește ca $Al(C_9H_6ON)_3$.

Reactivi: *Cupferon,* sarea de amoniu a *N*-nitrosofenilhidroxilaminei. Numai reactiv proaspăt, de calitate bună.

Cloroform

Soluție de 8-hidroxichinolină. Se dizolvă 2,5 g reactiv în 100 ml de acid acetic 2N.

Acetat de amoniu

Roșu de bromcresol (soluție indicator). Se dizolvă 0,1 g în 100 ml de etanol.

Mod de lucru: Se cîntărește o cantitate de 0,5 g probă de rocă sub formă de pulbere într-o capsulă de platină, se umezește cu apă și se adaugă 1 ml de acid azotic concentrat, 10 ml de acid sulfuric 20N și 10 ml de acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o plită, pe care se încălzește și se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se clătesc pereții capsulei cu puțină apă, se adaugă 5 ml de apă și 5 ml de acid fluorhidric concentrat, după care se evaporă din nou pentru a fumega acidul sulfuric. Se lasă să se răcească, se diluează cu 5 ml de apă și din nou se evaporă pînă la fumegare. Se mai repetă o dată evaporarea pentru a fi siguri că a fost eliminat fluorul rezidual și că a fost îndepărtată cea mai mare parte din urmele de acid sulfuric.

Se transferă reziduul umed într-un pahar de 250 ml, folosind circa 100 ml de acid clorhidric 2N, și se încălzește pe o plită pînă cînd tot materialul solid a fost dizolvat. Se colectează orice material insolubil pe o bucățică de hîrtie de filtru, se spală cu puțină apă și se transferă într-un creuzet mic de platină. Se usucă și se calcinează reziduul, apoi se topește cu 0,5 g dintr-un fondant conținînd carbonat anhidru de sodiu și sticlă de borax (v. nota 1). Se lasă să se răcească, se dizolvă topitura în acid clorhidric 2N și se adaugă la soluția principală de probă de rocă.

Se transferă soluția într-un balon gradat de 250 ml și se diluează la volum cu acid clorhidric 2N. Se pipetează 100 ml din această soluție într-un pahar, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se lasă să stea într-un refrigerator pînă cînd temperatura sa a scăzut la cel puțin 8° apoi se transferă într-o pîlnie de separație de 500 ml cu circa 100 ml de apă răcită la gheață (v. nota 2). Se trece la extracția ferului, titanului etc., prin adăugarea a circa 0,5 g de cupferon solid și 20 ml cloroform. Se astupă pîlnia, se întoarce și se lasă să se producă o decompresiune prin deschiderea robinetului pentru o clipă. Se închide robinetul și se scutură pîlnia timp de 1 minut. Stratul organic se colorează sub acțiunea cupferatului, putînd fi separat și îndepărtat. Se repetă extracția cu porții de 0,25 g de cupferon și alicote de 20 ml de cloroform, pînă cînd extrac-

tele nu mai sînt colorate, apoi cu cloroform pur de 2—3 ori, pentru a îndepărta tot cupferonul din faza apoasă. Se înlătură extractele organice și se toarnă soluția apoasă într-un pahar de 400 ml. Se clătește pîlnia cu puțin acid clorhidric N și se adaugă la soluția principală.

Se încălzește la fierbere, pentru a se îndepărta toate urmele de cloroform care au rămas în soluție, și se adaugă 8 g de acetat de amoniu, cîteva picături de roșu de bromcresol ca soluție indicator și soluție de amoniac — picătură cu picătură — pînă cînd culoarea galbenă virează la roșu. Se încălzește apoi soluția pînă la circa 60° și se precipită aluminiul, adăugînd încet 20 ml soluție de 8-hidroxichinolină (v. nota 3). Se aduce soluția pînă la fierbere și apoi se lasă să stea timp de 30 minute.

Se colectează precipitatul într-un creuzet de sticlă sinterizată cu porozitate medie, cîntărit în prealabil, se spală cu apă rece, se usucă într-un cuptor electric potrivit pentru o temperatură de 130-140°, apoi se cîntărește ca $Al(C_9H_6ON)_3$. Acest precipitat conține 11,10% Al_2O_3.

Note

1. Corindonul eventual prezent în proba de rocă este deosebit de rezistent la descompunere dacă nu se adaugă borax sau acid boric. Pentru majoritatea rocilor este suficient să se adauge 0,5 g de fondant care conține 10% sticlă de borax la carbonatul anhidru de sodiu.
2. O temperatură mai ridicată va avea ca rezultat formarea unui produs organic vîscos atunci cînd se adaugă cupferonul.
3. Se va adăuga suficient reactiv, pentru a asigura un exces de 15—30% peste cel care apare necesar din calcularea compoziției precipitatului de aluminiu. De notat că 1 ml din soluția de 2,5% 8-hidroxichinolină va precipita 2,9 mg de Al_2O_3.
4. Complexul de aluminiu precipitat trebuie să aibă culoarea galbenă, dar poate să capete o nuanță verzuie în prezența urmelor de fer rămase după extracția cu cupferon. Reziduul poate să fie îndepărtat de pe sticla sinterizată a creuzetului cu acid clorhidric 6N, iar creuzetul poate să fie curățat cu acid azotic concentrat înainte de a mai fi folosit la o determinare.
5. Unii analiști preferă să elimine în totalitate acizii minerali din soluție, după extracția cupferaților, prin evaporare cu acid azotic concentrat și mici cantități de acid sulfuric. Prin aceasta se distruge și orice material organic rămas în soluție.

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ CU CyDTA

Acest procedeu este similar cu cel descris de Mercy și Saunders [31], bazîndu-se pe îndepărtarea elementelor care interferă, printr-o extracție cu cloroform a cupferaților lor.

Reactivi: *Soluție acidă de CyDTA* (acid ciclohexandiamintetraacetic). Se adaugă aproximativ 8 g de reactiv la 100 ml apă și se dizolvă adăugînd soluție de hidroxid de sodiu picătură cu picătură. Se diluează pînă la 1 l cu apă și se păstrează într-un flacon de polietilenă.

Soluție de hexametilentetramină, saturată în apă.

Soluție indicator de oranj de xilenol. Se dizolvă 0,25 g în 50 ml apă.

Soluție de nitrat de plumb. Se dizolvă 6,5—6,7 g de azotat de plumb în 1 l de apă.

Soluție standard de clorură de aluminiu. Se cîntărește 0,25 g de foiță sau sîrmă de aluminiu pur și curat într-un pahar mic și se dizolvă în 40 ml de acid clorhidric 3N. Se transferă într-un balon gradat de 1 l și se diluează la volum cu apă. Această soluție conține circa 50 mg Al_2O_3 la 1 ml (concentrația exactă poate să fie calculată din greutatea aluminiului introdus).

Etalonarea. Se transferă 25 ml din soluția standard de aluminiu într-un flacon conic de 500 ml. Se adaugă 5 ml de acid clorhidric N, 150 ml apă și 25 ml soluție de CyDTA. Se adaugă suficientă soluție tampon de hexametilentetramină pentru a aduce *p*H-ul soluției la o valoare în limitele 5—5,5, se adaugă cîteva picături de soluție indicator și se titrează excesul de soluție de CyDTA cu soluție de azotat de plumb pînă la apariția în permanență a culorii violet.

Se transferă, de asemenea, 15 ml de soluție de CyDTA într-un alt flacon conic de 500 ml, se adaugă 5 ml de acid clorhidric N, 150 ml apă, suficientă hexametilentetramină (ca soluție tampon) pentru a aduce *p*H-ul la 5—5,5 precum și cîteva picături de soluție indicator. Se titrează din nou cu soluție de azotat de plumb pînă cînd se ajunge la culoarea violet stabil.

Se calculează echivalența soluției de plumb față de soluția CyDTA, iar de aici echivalența soluției CyDTA față de soluția standard de aluminiu.

Mod de lucru. Se prepară o soluție din probă de rocă, prin evaporare cu acid fluorhidric, acid azotic și acid sulfuric, așa cum s-a arătat mai înainte la metoda bazată pe precipitarea cu 8-hidroxichinolină, însă folosind numai 0,1 g de rocă fin măcinată. Se descompune orice reziduu prin topire, se adaugă extractul acid la soluția principală de rocă pentru a se obține un volum de soluție de 30 ml și se extrag ferul, titanul și vanadiul cu o soluție cloroform de cupferon. Se elimină tot materialul organic, prin extracție cu cloroform conținînd puțină acetonă.

Se transferă soluția apoasă într-un pahar de 400 ml, se clătește pîlnia cu puțină apă și se adaugă apa cu care s-a spălat la soluția din pahar. Se adaugă 5 ml de acid percloric concentrat și 5 ml de acid azotic concentrat, apoi se evaporă pînă la fumegarea acidului percloric. Imediat ce apar vapori, se adaugă cîteva picături de acid chorhidric concentrat și apoi se continuă evaporarea (v. nota 1). După circa 5 minute de

fumegare se mai adaugă cîteva picături de acid clorhidric concentrat, operație care se repetă după alte 5 minute de fumegare. Se continuă evaporarea pînă la cristalizarea incipientă, apoi se lasă să se răcească, se adaugă 150 ml de apă, se încălzește pînă cînd soluția devine limpede, după care se lasă să se răcească.

Se adaugă 25 ml de soluție de CyDTA (v. nota 2), soluție tampon pentru a aduce *p*H-ul la 5—5,5 și cîteva picături de soluție indicator. Se titrează escesul de CyDTA cu soluția de azotat de plumb pînă se obține culoarea violet și se calculează conținutul de aluminiu din soluție.

Note

1. Această evaporare cu acid clorhidric concentrat servește la volatilizarea cromului care se găsește sub formă de clorură de cromit și se poate sări peste ea în cazul rocilor sărace în crom.
2. Aceasta asigură 10—15 ml de soluție de CyDTA în exces pentru rocile care conțin în jur de 10% Al_2O_3; cantitatea poate fi crescută pentru rocile care conțin mai mult oxid de aluminiu.
3. Dacă manganul sau nichelul sînt prezente în conținuturi mai mari decît „urme, acestea trebuie să se determine separat și să se aplice corecții la valoarea determinată a aluminiului (1 mg de MnO este echivalent cu 0,72 mg Al_2O_3, iar 1 mg de NiO este echivalent cu 0,68 mg Al_2O_3).
4. După Mercy și Saunders [31], vanadiul nu este eliminat complet în extracția cupferonului. Interferența micilor cantități de vanadiu rămase poate să fie prevenită prin adăugarea a 3 picături de perhidrol concentrat (100 vol) în soluție înainte de a adăuga indicator în vederea titrării cu soluție de azotat de plumb.

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ CU 8-HIDROXICHINOLINĂ

Acest procedeu a fost descris de Riley [12]. În afară de îndepărtarea silicei, nu se face vreo altă separare în prealabil.

Reactivi: *Soluție de 8-hidroxichinolină.* Se dizolvă 1,25 g reactiv în 250 ml de cloroform pur și se păstrează în refrigerator. Această soluție se degradează încet, cu timpul, căpătînd o culoare brună, cînd trebuie aruncată.

Soluție reactivă de complexare. Se dizolvă 1 g de clorhidrat de hidroxilamină, 3,6 g de acetat de sodiu trihidratat și 0,4 g de tetrahidrat sulfat de beriliu în 50 ml apă. Se adaugă 0,04 g de 2 : 2′-dipiridil dizolvat în 20 ml de acid clorhidric 0,2 N și se diluează cu apă. *Atenție!* Înainte de manipulare compușilor sau soluțiilor de beriliu citiți introducerea de la capitolul 32.

Soluție standard de aluminiu de bază (etalon). Se dizolvă 0,106 de aluminiu pur (fir sau foiță) în acid clorhidric diluat, evitînd un exces, se transferă într-un balon gradat de 1 l și se diluează la volum cu apă. Această soluție conține 200 μg Al_2O_3/ml.

Soluție standard de aluminiu de lucru (etalon secundar). Se pipetează 50 ml din soluția de bază într-un balon gradat de 500 ml și se completează cu apă pînă la semn. Această soluție conține 20 mg Al_2O_3/ml.

Mod de lucru. Se descompune o porție de 0,1 g probă de rocă silicatică măcinată fin, prin evaporare cu acizi (clorhidric, azotic și percloric) și se diluează cu apă pînă la 500 ml, așa cum s-a arătat la determinarea metalelor alcaline.

Se pipetează 5 ml din această soluție de rocă într-o pîlnie de separare de 75 sau 100 ml, se adaugă 5 ml de apă și 10 ml din soluția de reactiv de complexare (măsurată cu o „pipetă automată" sau cu un instrument similar adecvat și nu cu pipeta obișnuită — vezi pag. 324) și se lasă să stea timp de cîteva minute. Se adaugă apoi 20 ml din soluția reactivă de 8-hidroxichinolină. Se astupă ermetic, se inversează pîlnia și se descarcă de presiune prin deschiderea pentru o clipă a robinetului. Se închide robinetul și se scutură timp de 5—8 minute, reducînd presiunea la anumite intervale. Se lasă să se separe în strate, se trece stratul organic printr-un tampon de hîrtie de filtru (însertat în tubul pîlniei) într-un balon gradat de 25 ml. Se clătește pîlnia de separare de trei ori cu 3—4 ml de cloroform și se adaugă acest lichid care a servit pentru spălare la soluția din balonul gradat. Se diluează la volum cu cloroform.

Se măsoară densitatea optică într-o celulă de 1 cm, de preferință astupată, folosind cloroform ca soluție de referință, cu spectrofotometrul potrivit pentru lungimea de undă de 410 mm. Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unui soluții reactive martor, preparată în același mod ca și soluția de lucru, dar fără să se dizolve în ea material de rocă.

Etalonarea. Se transferă alicote de 0—10 ml din soluția standard de aluminiu conținînd 0—200 μg Al_2O_3 în pîlnii de separare de 75 sau 100 ml și se diluează cu apă fiecare pînă la 10 ml, dacă este necesar. Se adaugă agentul de complexare și soluția de hidroxichinolină, apoi se extrage complexul de aluminiu, în modul în care s-a arătat mai înainte. Se măsoară densitatea optică a fiecărui extract în comparație cu densitatea optică a cloroformului în cuve de 1 cm, la o lungime de undă de 410 nm, ca și în cazul extractului de probă, și se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de aluminiu.

Note

1. Complexul de aluminiu este galben curat și dă o soluție de culoare galben pur în cloroform. Dacă *p*H-ul soluției apoase este prea mic, ferul nu va fi redus în totalitate de către hidroxichinolină și va rezulta un extract verde. Pentru a preveni acest lucru, se va crește concentrația soluției tampon, pentru a aduce *p*H-ul la o valoare cuprinsă între 4,9 și 5.

2. Pentru titaniul care, eventual, se găsește în soluția în care este dizolvată proba de rocă este necesară o mică corecție. Aceasta poate să fie stabilită adăugînd 10 μg TiO_2 (echivalent cu 1% TiO_2 în soluția de probă de rocă) la 100 μg Al_2O_3, iar cînd se execută extracția cu 8-hidroxichinolină (cum este cazul soluțiilor de etalonare) măsurînd densitatea optică crescută datorită numai prezenței titaniului.

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ CU VIOLET DE PIROCATECHINĂ

Acest procedeu, pus la punct de Wilson și Sergeant [14], este bazat, de asemenea, pe folosirea cupferonului pentru îndepărtarea elementelor care interferă în determinare.

Reactivi: *Violet de pirocatechină (soluție).* Se dizolvă 0,075 g reactiv în 50 ml apă.

Soluție de clorhidrat de hidroxilamină. Se dizolvă 10 g de reactiv în 100 ml apă.

Soluție tampon. Se dizolvă 50 g de acetat de amoniu în 450 ml apă, aducînd *p*H-ul la 6,2 prin adăugare de acid acetic (folosind un *p*H-metru) și se diluează la 500 ml cu apă.

Cupferon

Cloroform

Soluție standard de aluminiu de lucru. Se diluează soluția de bază (preparată așa cum s-a arătat la metoda anterioară) cu apă, pentru a obține o soluție de lucru conținînd 4 μg Al_2O_3/ml.

Mod de lucru. Se descompune o cantitate de 0,1 g de probă de rocă silicatică sub formă de pulbere, prin evaporare cu acid fluorhidric și acid sulfuric, așa cum s-a arătat mai înainte, și se extrag ferul, titaniul, vanadiul și zirconiul cu cupferon. Se transferă soluția apoasă într-un balon gradat de 250 ml și se diluează cu apă la volum. Se pipetează o alicotă din această soluție conținînd pînă la 40 μg de aluminiu într-un pahar de 100 ml și se diluează pînă la 20 ml cu apă. Se adaugă 2 ml soluție de perclorat de hidroxilamină, 2 ml soluție de violet de pirocatechină și 5 ml de soluție tampon. Se amestecă bine și se aduce *p*H-ul la 6,1—6,2 adăugînd cu atenție amoniac (se măsoară cu *p*H-metrul) și avînd grijă ca soluția să nu devină distinct alcalină.

Se clătește soluția cu puțină apă și se trece într-un balon gradat, apoi se adaugă 50 ml soluție tampon și se diluează la volum cu apă. Se lasă să stea timp de 2 ore, apoi se măsoară densitatea optică în cuve de 1 cm cu spectrofotometrul potrivit la lungimea de undă de 580 nm. Se determină, de asemenea densitatea optică a soluției martor preparată în același mod dar fără a dizolva în ea pulbere din proba de rocă.

Etalonarea. Se transferă alicote de pînă la 20 ml din soluția standard de aluminiu conținînd pînă la 80 μg de Al_2O_3 în pahare de 100 ml și în fiecare pahar se diluează soluția pînă la 20 ml, după caz. Se adaugă perclorat de hidroxilamină, violet de pirocatechină și soluții tampon, iar în continuare se procedează ca și cu soluția de rocă. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de aluminiu, obținînd curba de etalonare.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. CLULEY H. J., *Glass Technol.* (1961) **2**, 71.
2. VOINOVITCH I. A. and LEFRANC-KOUBA A., *Chim. Anal.* (1960) **42**, 543.
3. TER HAAR K. and BAZEN J., *Anal. Chim. Acta* (1954) **10**, 23.
4. LANGMYHR F. J. and KRISTIANSEN H., *Anal. Chim. Acta* (1959) **20**, 524.
5. KRIZ M., *Sklar a Keramik* (1956) **6**, 140.
6. PRIBIL R. and VESELY V., *Talanta* (1962) **9**, 23.
7. EVANS W. H., *Analyst* (1967) **92**, 685.
8. COREY R. B. and JACKSON M. L., *Analyt. Chem.* (1953) **25**, 624.
9. GLEMSER O., RAUELF E. and GRISEN K., *Zeit. Anal. Chem.* (1954) **141**, 82.
10. BEHR A., BLANCHET M. L. and MALAPRADE C., *Chim. Anal.* (1960) **42**, 501
11. SHAPIRO L. and BRANNOCK W. W., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1144-A, 1962
12. RILEY J. P., *Anal Chim. Acta* (1958) **19**, **413**.
13. LINNELL R. H. and RAAB F. H., *Analyt. Chem.* (1961) **33**, 154.
14. WILSON A. D. and SERGEANT G. A., *Analyst* (1963) **88**, **109**.
15. BUCK L., *Chim. Anal.* (1965) **47**, 10.
16. MATSUO T. and SUGAWARA M., *Japan Analyst* (1960) **9**, 706.
17. OTOMO M., *Bull. Chem. Soc. Japan* (1963) **36**, 809.
18. LANDI M. F. and BRAICOVICH L., *Metallurg. Ital.* (1962) **54**, 389.
19. TANAKA T., NAKAGAWA Y. and HONDA S., *Japan Analyst* (1961) **10**, 1148
20. CHAKRABARTI C. L., LYLES G. R. and DOWLING F. B., *Anal. Chim. Acta* (1963) **29**, 489.
21. CAPACHO-DELAGADO L. and MANNING D. C., *Analyst* (1967) **92**, 553.
22. RAMAKRISHNA T. V., WEST P. W. and ROBINSON J. W., *Anal. Chim Acta* (1967) **39**, 81.
23. HYNEK R. J., *ASTM Spec. Tech. Publ.* (1959) No. 238, p. 36.
24. RILEY J. P. and WILLIAMS H. P., *Mikrochim. Acta* (1959) 825.
25. MILNER G. W. C. and WOODHEAD J. L., *Anal. Chim. Acta* (1955) **12**, 127.
26. VLACIL F. and ZATKA V., *Chem. Prumysl* (1961) **11**, 139.
27. KISS E., *Anal. Chim. Acta* (1967) **39**, 223.
28. MILLER C. C. and CHALMERS R. A., *Analyst* (1953) **78**, 686.
29. VAN LOON J. C., *Talanta* (1966) **13**, 1555.
30. PRITCHARD D. T., *Anal. Chim. Acta* (1965) **32**, 184.
31. MERCY E. L. P. and SAUNDERS M. J., *Earth Planet. Sci. Lett.* (1966) **1**, 169
32. MAXWELL J. A. and GRAHAM R. P., *Chem. Revs* (1950) **46**, 471.

8. ARGINT, AUR ŞI METALE PLATINICE

OCURENŢĂ

Hamaguchi şi Kuroda [1] au constatat că rocile bazice conţin ceva mai mult argint decît cele acide (tabelul 10). Această estimare contrazice pe aceea care derivă din considerente de electronegativitate şi potenţial de ionizare, care indică că argintul se acumulează în topituri reziduale [2]. Această anomalie aparentă a comportării argintului se datoreşte faptului că el este îndepărtat cu uşurinţă din topiturile silicatice, fiind încorporat în faza sulfidică. Mineralele galenă şi calcopirită sînt indicate ca principale purtătoare de argint. Din aceste sulfuri se extrage cea mai mare parte a producţiei de argint, întrucît mineralele de argint se găsesc sporadic. Argintul nativ, cînd se găseşte, conţine, de regulă, mari cantităţi de alte elemente, în special aur şi cupru. Alte minerale de argint sînt cerargiritul—AgCl, bromiritul—AgBr, iodiritul—AgI, embolitul—Ag(ClBr), argentitul—Ag_2S, stephanitul—Ag_5SbS_4, proustitul—Ag_3AsS_3, hessitul—Ag_2Te.

Tabelul 10. **Conţinuturile medii de argint ale rocilor silicatice**

Tipul de rocă	Conţinut de Ag, ppb*
Ultrabazice	60
Bazice	110
Intermediare	73
Acide	46
Media conţinutului în crusta terestră, ppb	

* Părţi per bilion (miliard), adică 10^{-9}.

Cercetări efectuate de Vincent şi Crocket [3] asupra rocilor din intruziunea de la Skaergaard arată că, în medie, conţinutul de aur din roci silicatice este cuprins în intervalul 1—10 ppb. Valori destul de apropiate au stabilit şi De Grazia şi Haskin [4] pentru o gamă largă de roci silicatice şi alte tipuri de roci (tabelul 11).

Ţinînd seama de distribuţia destul de uniformă a aurului în roci silicatice De Grazia şi Haskin [4] sugerează că aurul se prezintă sub formă de particule fine, posibil coloidale, care rămîn inerte din punct de vedere chimic în cursul proceselor geochimice, tinzînd să rămînă suspendate în topituri sau soluţii.

Tabelul 11. **Conţinuturile medii de aur în unele grupe de roci**

Tipul de rocă	Aur, ppb
Roci acide magmatice şi metamorfice	2,4
Roci bazice magmatice şi metamorfice	2,6
Bazalte din dorsala medio-atlantică	10
Carbonaţi	2,5
Argile şi şistoase	4,7
Gresii	6,0
Argile (sedimente) pelagice	12

Valori mai mari ale conţinuturilor de aur au fost determinate de Shcerbakov şi Perezhogin [5] (tabelul 12).

Tabelul 12. **Conţinuturile medii de aur din unele roci şi minerale**

Roca sau mineralul	Au, ppb	Roca sau mineralul	Au, ppb
Granit	3,2	Calcare şi marne	3,2
Granodiorit	4,0	Muscovit	3,8
Cuarţ porfiric	5,4	Sfen	3,9
Sienite	4,4	Biotit	4,0
Diorite	3,5	Feldspat	4,0
Gabbrouri din Altai-Sayan	6,4	Amfiboli	5,9
Gabbro din trape	10,0	Cuarţ	11
Gabbro neutru	8,7	Turmalină	12
Diabaze şi porfirite	6,5	Olivină	14
Roci ultrabazice	9,4	Piroxeni	16
Argile şistoase şi gresii	3,6	Magnetit	48

Se poate aprecia că deşi pot exista diferenţe regionale în distribuţia aurului, sînt necesare încă lucrări prin care să se stabilească valori de încredere ale abundenţei acestui metal.

Spre deosebire de argint, principala sursă de aur o formează zăcăminte conţinînd aur liber sau nativ. În condiţii favorabile, rocile care conţin chiar numai 3—4 ppm aur pot fi exploatate economic. Alte minerale de aur, care apar uneori drept curiozităţi, sînt calveritul—$AuTe_2$, petzitul —$(Ag, Au)_2Te$ şi silvanitul—$AuAgTe_4$. Cantităţi apreciabile de aur conţin unele sulfuri şi arseniuri.

Metalele platinice se aseamănă cu aurul prin aceea că apar, de regulă, în stare metalică. Ele apar aproape întotdeauna asociate între ele şi adeseori împreună cu aur, cupru şi alte metale. Există un număr mic de metale platinice, între care sulfuri şi telururi.

Metalele platinice nu substituie alte metale în reţelele silicaţilor care formează roci, ci tind să cristalizeze în formă metalică. Din această cauză ele nu au o distribuţie uniformă [6] şi este dificil să se preleveze probe reprezentative pentru analize. Aceasta rezultă şi din lucrările unor

analiști care au încercat să evalueze conținutul de metal platinic după probe prelevate dintr-o singură deschidere în rocă și au observat că există un interval mare de variații (chiar la dublu) între conținuturile determinate din eșantioane vecine.

Determinarea metalelor din această grupă este dificilă și erorile de analiză foarte diferite.

Se cunosc puține date despre distribuția acestor 6 metale în roci silicatice și, din motivele arătate mai sus, multe dintre rezultate nu sînt de încredere adică sînt atipice. Crocket și Skippen [7] au determinat 1,9 . . . 1,2 ppb palladiu în bazalte oceanice de geneză neorogenă și 8,2 ppb în bazalte de proveniență orogenă și continentală. Pentru W-1 s-a estimat o valoare de 16 ppb, iar pentru G-1 o valoare de 1,6 ppb. Alte date asemănătoare au fost înregistrate de Wright și Fleischer [6]. Vinogradov [8] menționează cîteva determinări efectuate de cercetători mai vechi, între care și valoarea de 40 ppb pentru inridiu în roci bazice. Pentru platină s-au menționat valori de 0,5 și 0,3 ppm în roci ultrabazice, 0,2 și 0,1 ppm în roci bazice și 0,02 ppm în roci acide. Aceste valori par să fie mai mari decît cele reale și necesită o revizuire care este posibilă cu metodele mai sensibile existente în prezent. Astfel Baedecker și Ehmann [9] au raportat conținuturi de iridiu de sub 0,07 și 0,05 ppb în G-1 și W-1 respectiv, în timp ce Sarma, Sen și Chowdhury [10] au obținut 8,2 și 9,2 ppb platină din aceste roci.

Osmiul este menționat cu valori de 0,05 ppb și G-1 și 0,026 ppb în W-1 de către Morgan [11]. Valori ceva mai mari (0,2 și 0,46 ppb) au raportat Bate și Huizenga [12].

Pentru rhodiu și rutheniu nu există date demne de încredere în ce privește ocurența în roci silicatice sau de alt tip.

DETERMINAREA ARGINTULUI DIN ROCI SILICATICE

La nivelurile concentrațiilor care se întîlnesc în roci silicatice, argintul nu poate fi determinat direct prin metode gravimetrice sau titrimetrice. Metodele gravimetrice se folosesc, totuși, de multă vreme în combinație cu o concentrare prealabilă, cum este procedeul docimaziei, care permite să se ia în analiză cantități mari de probă. Spectrografia de emisie și metode spectrofotometrice au fost combinate, de asemenea, cu procedeele docimaziei sau cu o fază de extracție, în scopul creșterii sensibilității. Aceste metode, deși larg utilizate, sînt în prezent în mare măsură depășite de metode bazate pe spectroscopia de absorbție atomică, care sînt relativ directe și de mare sensibilitate.

Se folosește, de regulă, o flacără de aer-acetilenă și absorbția se măsoară la 238,1 nm. Interferențele sînt puține, cea mai puternică fiind din partea aluminiului. Din acest motiv, precum și în scopul creșterii sensibilității, majoritatea analiștilor efectuează o concentrare prealabilă, care

poate să fie docimazia cu globulă de metal topit [23, 24] sau o extracție cu reactiv organic. Dintre reactivii sugerați se menționează tiofosfatul de triizooctil, trifenilfosfina, difeniltioureea, ditizona și dietilditiocarbamatul.

Sînt descrise și metode de determinare prin absorbție atomică prin volatilizare directă din roci silicatice.

Metoda care se prezintă aici are la bază descrierea lui Chao et al. [25]. În această metodă, pentru a se recupera argintul prezent în structurile silicatice, s-a înlocuit etapa dizolvării în acid prin evaporare cu acid fluorhidric.

Reactivi: *Soluție de tiofosfat de triizooctil.* Se transferă 70 ml de metilizobutilcetonă într-un balon gradat și se diluează la volum cu tiofosfat de triizooctil.

Soluție etalon de argint de bază. Se dizolvă 0,157 g de azotat de argint pur și uscat în puțină apă în care s-au pus cîteva picături de acid azotic și se diluează la 1 l cu acid azotic 0,1 M. Această soluție conține 100 μg argint per ml. Se păstrează într-un dulap sau într-o sticlă de culoare închisă.

Soluție etalon de argint pentru lucru. Se prepară cînd se folosește, prin diluarea unor alicote adecvate din soluția de bază, cu acid azotic 6 M.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de pulbere de rocă într-o capsulă de platină, se umezește cu puțină apă, apoi se adaugă 5 ml acid sulfuric 20 N, 2 ml acid azotic concentrat și 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se clătește și se diluează, cu puțină apă, se adaugă 2 ml acid azotic concentrat și din nou se evaporă, de data aceasta pînă la uscare.

Se umezește reziduul cu acid azotic concentrat și, în continuare, folosind în total 4 ml de acid, se transferă într-un vas de extracție. Acesta poate fi un flacon tubular, conic, sau orice vas cu capacitatea de circa 25 ml, care se poate astupa cu un dop sau închide etanș printr-un alt sistem. Se clătește capsula cu 6 ml de apă, care se toarnă apoi în flacon. Se adaugă, prin pipetare, 3 ml soluție de tiofosfat de triisooctil, se astupă tubul sau flaconul și se agită prin scuturare, timp de 1 minut, pentru a extrage argintul. Se lasă să se separe fazele.

Se aspiră extractul organic în flacăra de aer-acetilenă a unui spectrofotometru de absorbție atomică echipat cu un catod tubular de argint, înregistrînd absorbția la lungimea de undă de 328,1 nm.

Se înregistrează, de asemenea, absorbția extractelor preparate similar din părți alicote preluate din soluția etalon de lucru, care conține 0,05 pînă la 20 μg Ag. Fiecare parte alicotă trebuie diluată la 10 ml, cu acid azotic 6 M înainte de extracția cu tiofosfat triizooctil, cum s-a arătat mai înainte.

Note

1. Autorii arată că metoda poate fi folosită pentru probe de rocă ce conțin 50 ppb pînă la 20 ppm Ag. O probă în greutate ceva mai mare

se poate lua pentru roci cu conținut redus de argint. Pentru roci cu conținuturi mai mari, soluția acidă conținînd proba dizolvată poate fi diluată la volum cu acid azotic 6 M, din care se preia o parte alicotă de 10 ml pentru extracție.

DETERMINAREA AURULUI DIN ROCI SILICATICE

Importanța economică a aurului și interesul față de prezența lui în rocile silicatice chiar în cantități reduse au condiționat căutări pentru punerea la punct a unor metode de analiză de mare acuratețe la conținuturi de ordinele ppm sau ppb. Se aplică pentru determinare procedeele clasice ale docimaziei, adeseori completate cu determinări gravimetrice, adică cîntărirea directă a aurului metalic după colectarea lui într-o globulă de plumb, urmată de scorificare și cupelare în scopul îndepărtării plumbului, și separare pentru îndepărtarea argintului. O îmbunătățire a sensibilității se poate obține completînd determinarea prin metode spectrochimice de emisie sau spectrofotometrice, așa cum a procedat Chow et al. [26]. Mihalca și Resmann au constatat că docimazia este supusă la erori considerabile, care, cel puțin în parte, se transmit în procedeele docimazice cu topire în creuzet ca mecanism de colectare și concentrare pentru determinare prin absorbție atomică.

Dintre metodele fluorimetrice de determinare a aurului se menționează cele bazate pe folosirea rodaminei B [14] și a butilrodaminei S[27]. Metodele nu au avut o largă audiență, probabil din cauza ușurinței relative cu care aurul poate fi determinat prin spectroscopia de absorbție atomică. Linia cea mai sensibilă este de 242,8 nm, iar atunci cînd se folosește o flacără aeracetilenică se produc interferențe neînsemnate, îndeosebi dacă se face o extracție în soluție organică. Există o amplă literatură asupra acestei metode, inclusiv în ceea ce privește folosirea unui cuptor de grafit. Dintre procedeele de concentrare se menționează extracția cu metilizobutilcetonă, sulfură de dibutil și alcool izoamilic, precum și precipitarea cu seleniu și telur ca colectori.

Metoda care se prezintă mai jos, avînd la bază cea descrisă de Rubeska et al. [28], cu modificări efectuate de Parkes și Murray-Smith [29], pleacă de la un atac acid al probei fin măcinate. Această metodă este utilizată pentru recuperarea aurului și altor metale prețioase din roci și minerale silicatice, părînd a fi justificată, în mare măsură, de modul de distribuție a aurului în aceste roci, cu condiția ca sulfurile și alte cîteva minerale accesorii să fie descompuse în prealabil. Trebuie reținut, însă, că în fracția silicatică ce se aruncă rămîn cantități foarte mici de aur. Un procedeu modificat, descris de Rubeska et al. [28], comportă evaporarea cu acid fluorhidric pentru descompunerea materialelor silicatice.

Reactivi: *Clorură de sodiu*

Soluție de sulfură de dibutil. Se dizolvă 14,6 g de reactiv în 500 ml de diizobutilcetonă. Reactivul se păstrează într-o sticlă închisă ermetic, la întuneric, pentru a întîrzia oxidarea.

Soluție standard de aur de bază. Se dizolvă 0,1 g de aur într-un amestec de 8 ml acid chlorhidric concentrat și 2 ml acid azotic concentrat. Se evaporă pe o baie de apă pînă aproape de uscare, se dizolvă în acid clorhidric 2 M, se transferă într-un balon gradat de 100 ml și se diluează la volum cu acid 2 M. Această soluție conține 1 mg Aur/ml.

Soluție etalon de aur pentru lucru. Se prepară cînd se întrebuințează, prin diluarea unei părți alicote din soluția de bază cu acid clorhidric 2 M, obținîndu-se o soluție etalon de lucru conținînd 1 μg Au/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de circa 25 g probă de rocă adusă în stare de pulbere într-o capsulă de cuarț sau porțelan și se amestecă intim cu 10 g azotat de amoniu (v. nota 1). Se trece capsula într-un cuptor cu muflă și se ridică temperatura de-a lungul unei perioade de 1 oră pînă la temperatura de aproximativ 650°, menținînd această temperatură timp de 30 minute. Se scoate capsula, se lasă să se răcească și apoi se sfărîmă sinterul cu o baghetă de sticlă cu un capăt aplatizat. Se transferă materialul într-un pahar de laborator de 600 ml.

Se adaugă 3 g clorură de sodiu și 60 ml acid clorhidric concentrat. Se lasă să stea timp de 20 minute, apoi se adaugă 20 ml acid azotic concentrat. Se pune la fierbere, amestecînd, dacă este necesar, pentru a nu se forma aglomerate, timp de 30 minute, apoi se evaporă pînă aproape la fierbere, pe o baie de abur (v. nota 2).

Se dizolvă sărurile solubile, prin încălzire cu 50 ml de acid clorhidric 2 M, se lasă să se depună reziduul, și se toarnă lichidul de deasupra (supernatant) într-un tub centrifug de 100 ml. Se spală reziduul cu alte porții mai mici de acid clorhidric fierbinte, adăugînd lichidul care rezultă de la spălare la soluția principală, și se centrifughează, pentru a îndepărta materialul nedizolvat (v. nota 3).

Se transferă soluția într-o pîlnie de separare de 250 ml, se adaugă prin pipetare 5 ml soluție de sulfură de dibutil și se scutură timp de 5 minute. Se lasă să se separe fazele. Se aspiră faza organică într-o flacără aer-acetilenică a spectrofotometrului de absorbție atomică, echipat cu un tub catodic de aur și se măsoară absorbția la lungimea de undă de 242,8 nm (v. nota 4).

Se măsoară, de asemenea, absorbția unei soluții reactive martor preparată după procedeul uzual, și a unor soluții etalon, preparate prin extracția din acid clorhidric a unor alicote de soluție etalon pentru lucru conținînd 1—5 μg aur.

P r o c e d e u   c u   d e s c o m p u n e r e a   p r o b e i   î n   a c i d   f l u o r h i d r i c. Se procedează identic ca și mai înainte (Mod de lucru), dar

trecînd sinterul dezintegrat într-o capsulă de PTFE. Se umezește cu apă și se adaugă 30 ml de acid fluorhidric concentrat, precum și 20 ml acid percloric concentrat. Se evaporă, mai întîi pînă la fumegarea acidului percloric, apoi pînă la uscare. Se lasă să se răcească, se umezește cu apă, se adaugă 10 ml de acid fluorhidric concentrat și 5 ml acid percloric și se evaporă din nou pînă la uscare. Se dizolvă reziduul care rămîne, prin încălzire cu 20 ml acid clorhidric concentrat și 8 ml acid azotic concentrat. Se evaporă aproape pînă la uscare (dar fără a se usca), se dizolvă reziduul în acid clorhidric 2 M și se continuă determinarea așa cum se arată mai înainte.

Note

1. Ideal ar fi să se folosească pulbere de azotat de amoniu, însă, din cauza pericolului de explozie, materialul macrocristalin nu va fi zdrobit în mojar; se va folosi doar materialul cel mai fin de care se dispune. Prin descompunerea controlată a azotatului de amoniu rezultă oxid de azot care stimulează oxidarea și menține materialul de probă în stare poroasă.

2. Parkes și Murray-Smith [25] menționează reducerea la o valență mai mică, deci pierderi la extracție, atunci cînd soluțiile sînt evaporate pînă la uscare.

3. Sînt menționate cazuri în care hîrtia de filtru reduce aurul din soluție; din acest motiv se preferă centrifugarea în locul filtrării.

4. Din extractul de sulfură de dibutil se poate determina, în afară de aur, și paladiul. Spectrometrul de absorbție atomică, trebuie echipat cu o lampă de paladiu iar absorbția trebuie măsurată la lungimea de undă de 247,5 nm.

DETERMINAREA METALELOR PLATINICE DIN ROCI SILICATICE

Ca și pentru argint și aur, metodele tradiționale de determinare a celor șase metale din această grupă au la bază docimazia cu topire în creuzet [15]. În unele laboratoare, determinarea gravimetrică finală a fost înlocuită cu spectrografia de emisie sau cu spectroscopia de absorbție atomică [23, 24].

Grimaldi și Schnepfe au determinat conținuturi de paladiu de ordinul ppb folosind o probă de 10 g, prin dizolvare în acid, extracție cu apă regală, coprecipitare cu adăugare de platină și telur și determinare spectrofotometrică cu paranitrosodimetilanilină. Dintre alți reactivi care formează compuși colorați cu metale plitinice se menționează clorhidratul de mepazină pentru osmiu, 1-fenil-2-tetrazolin-5-tiolon pentru platină și paladiu și rodamina 6 G pentru platină. Determinările ruteniului

și osmiului, solubile în acizi, se bazează pe volatilizarea RuO_4 și OsO_4 din acid percloric oxidant, măsurare spectrofotometrică cu acid sulfanilic și N, N-dimetilanilină și tiocianat.

Fishkova [30] a descris un procedeu de determinare a platinei și paladiului (cu aur) prin absorbție atomică, cu extracție acidă. Rubeska et al. au descris un procedeu de determinare a paladiului (de asemenea cu aur), folosind fie o extracție, fie o evaporare cu acid fluorhidric. Această metodă este prezentată în detaliu în paragraful anterior. O metodă bazată pe atac cu acid fluorhidric și dizolvare în apă regală a fost descris de Simonsen [31] pentru determinarea platinei din roci bazice. Sensibilitatea la determinare prin spectroscopie de absorbție atomică se îmbunătățește dacă se face o extracție cu ditizonă, dar ea rămîne insuficientă pentru majoritatea rocilor silicatice.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. HAMAGUCHI H. and KURODA R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1959) **17**, **44**.
2. TAYLOR S. R., *Phys. Chem. Earth* (1965) **6**, 177.
3. VINCENT E. A. and CROCKET J. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1960) **18**, 130.
4. DEGRAZIA A. R. and HASKIN L., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1964) **28**, 559.
5. SHCHERBAKOV YU. G. and PEREZHOGIN G. A., *Geokhimiya* (1964) 518.
6. WRIGHT T. L. and FLEISCHER M., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1214-A, 1965.
7. CROCKET J. H. and SKIPPEN G. B., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1966) **30**, 129.
8. VINOGRADOV A. P., *Geochemistry* (Eng. transl.) (1956) **1**, 1.
9. BAEDECKER P. A. and EHMANN W. D., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1965) **29**, 329.
10. SARMA B. D., SEN B. N. and CHOWDHURY A. N.. *Econ. Geol.*, (1965) **60**, 373.
11. MORGAN J. W., *Anal. Chim. Acta* (1965) **32**, 8.
12. BATE G. L. and HUISZENGA J. R., *Geochim Cosmochim. Acta* (1963) **27**, 345.
13. BEAMISH F. E., CHUNG K. S. and CHOW A., *Talanta* (1967) **14**, 1.
14. MALESZEWSKA H., *Chem. Anal., Warsaw* (1967) **12**, 281.
15. SMITH E. A., *The Sampling and Assay of the Precious Metals*, Griffin, London, 2nd ed., 1947.
16. CHOW A., LEWIS C. L., MODDLE D. A. and BEAMISH F. E., *Talanta* (1965) **12**, 277.
17. GRIMALDI F. S. and SCHNEPFE M. M., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 575-C, p. C141, 1967.
18. SEN GUPTA J. G. *Minerals Science Engineering* (1973) **5**, 207.
19. HILDON M. A., and SULLY G. R., *Anal. Chim. Acta* (1971) **54**, 245.

20. CHAO T. T., BALL J. W. and NAKAGAWA H. M., *Anal. Chim. Acta* (1971) **54**, 77.
21. MARINENKO J. and MAY I., *Analyt. Chem.* (1968) **40**, 1137.
22. MARKOVA N. V. et al. *Tr. Sent. Mauch.-Issled. Gornorazv.* Inst. (1969) **82**, 244.
23. HOCHN R. and JACKWERTH E. *Erzmetall* (1976), **29**, 279.
24. MOLOUGHENEY P. E., *Talanta* (1977) **24**, 135.
25. CHAO T. T. et al. *Anal. Chim. Acta* (1971) **54**, 77.
26. CHOW et al., *Talanta* (1965) **12**, 277.
27. MARINENKD J. and MAY I. *Analyt. Chim.* (1968) **40**, 1137.
28. RUBESKA I. et al., *At. Absorpt. Newsl.* (1977) **16**, 1.
29. PARKES and MURRAY-SMITH R., *At. Absorpt. Newsl.* **18**, **57**.
30. FISHKOVA N. L., *Zh. Anal. Khim.* (1977) **32**, 1776.
31. SIMONSEN A., *Anal. Chim. Acta* (1970) **49**, 368.

9. ARSENIU

OCURENȚĂ

Multe dintre datele mai vechi asupra ocurenței și distribuției arseniului în roci și minerale silicatice sînt evident neveridice. Primul studiu de un adevărat interes a fost, probabil, cel publicat de Onishi și Sandell [1], care au extras arseniul din silicați prin distilare sub formă de arsină—AsH_3. Din tabelul 13, adaptat după date prezentate în articolul lor, ei arată că conținutul de arseniu în diferite tipuri de roci variază. Diferențele sînt prea mici pentru a putea stabili un criteriu cu certitudine. Este clar, totuși că arseniul nu însoțește exclusiv sau îndeosebi, vreunul dintre constituienții majori ai rocilor silicatice.

Tabelul 13. **Conținuturile de arseniu ale unor roci magmatice**

Tipul de rocă	Conținutul de As, ppm	
	media	intervalul
Riolite, felsite, liparite	3,5	0,7— 7,5
Sticle silicice vulcanice	5,9	2,0—12,2
Roci granitice	1,7	0,0— 8,5
Roci intermediare	2,4	0,5—13,5
Bazalte și diabaze	1,9	0,6— 9,0
Gabbrouri	1,4	0,3— 5,6
Peridotite, dunite etc.	1,0	0,3— 3,0
Serpentine	2,8	0,8—15,8

Argilele conțin mai mult arseniu decît rocile magmatice, cele mai bogate în acest element fiind acele argile care conțin sulfuri minerale și substanță cărbunoasă. Onishi și Sandell estimează conținutul în arseniu al argilelor ca fiind de 10 ± 5 ppm, iar gama de conținuturi determinate în 29 de probe individuale analizate (provenite în principal din Statele Unite) a fost de 0,8—59 ppm [1].

Conținuturile întîmplătoare, neobișnuit de mari, întîlnite uneori atît în roci magmatice cît și în roci sedimentare, pot să fie atribuite mai ales prezenței arsenopiritei și altor sulfuri minerale care conțin arseniu. De notat este și asocierea arseniului cu cobaltul [2].

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Distilarea sub formă de arsină—AsH_3, deși este un procedeu tradițional pentru extracția arseniului, folosit și de Onishi și Sandell la analiza rocilor silicatice, prezintă dezavantajul că folosește reactivi care pot să conțină arseniu în cantități similare cu cele din proba de rocă supusă analizei.

Un alt procedeu de distilare frecvent utilizat este acela de a extrage clorura arsenioasă în soluție apoasă de acid clorhidric la o temperatură care nu depășesc 108°. La această temperatură, nici stibiul nici staniul nu vor distila. Germaniul, eventual prezent în proba de rocă, va însoți arseniul, părînd să nu interfere, totuși, la determinarea acestuia. În distilat pot să fie extrase, de asemenea, mici cantități de seleniu [4]. În cazurile în care din aceeași soluție pot să fie determinate atît arseniul cît și stibiul, de exemplu prin polarografie [5], atunci se pot folosi temperaturi mai mari pentru trecerea ambelor elemente în distilat. Detalii asupra acestui procedeu sînt date la capitolul *Stibiu.*

Extracția iodurii de arseniu cu tetraclorură de carbon din soluții de acid clorhidric 9—12 M [6] nu pare să se aplice la roci silicatice sau carbonatice, dar poate să fie un procedeu de separare cu valoare de alternativă la distilare sau la tehnica co-cristalizării, cum este, de exemplu, cea descrisă de Portman și Riley [7].

În etapele inițiale ale descompunerii rocii, dacă se folosește acid fluorhidric se pot produce pierderi de arseniu sub formă de fluorură arsenioasă care este volatilă. De aceea este de preferat să se recurgă la topire cu alcalii. Pentru determinarea arseniului din argile marine, Rader și Grimaldi [4] au folosit cu rezultate bune atît topirea cît și descompunerea cu acizi.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ

Pentru determinarea fotometrică a arseniului se folosesc numeroase procedee, multe dintre ele fiind bazate pe formarea unui complex de arsenomolibdat, care este redus, apoi, la albastru de molibden. Silicea și fosforul, care formează complecși similari, colorați în galben, ce pot să fie reduși la albastru de molibden, interferă dacă nu sînt eliminate în primele stadii ale analizei. Din acest motiv se recomandă ca balonul cotat care se folosește să se umple cu acid sulfuric concentrat și să fie lăsat așa pînă a doua zi.

Pentru reducerea arsenomolibdatului s-a folosit clorură stanoasă, dar culoarea albastră care a rezultat s-a dovedit a fi instabilă [8, 9]. Pentru a se obține albastru stabil s-a folosit hidrazină [10] și acid ascor-

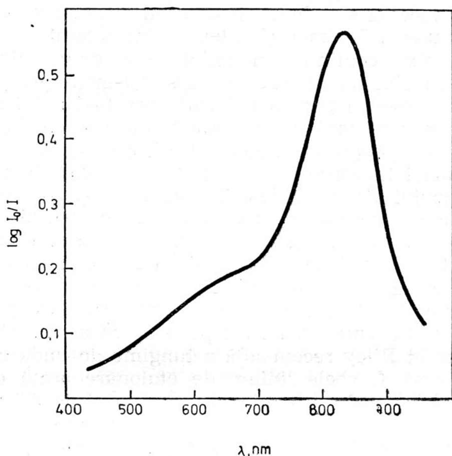


Fig. 10. Spectrul de absorbţie al albastrului de arseniu-molibden (cuve de 1 cm, 40 μg As/25 ml).

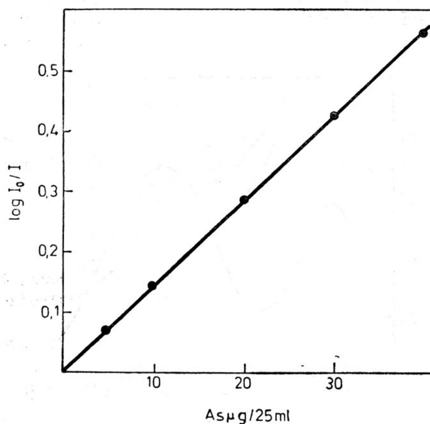


Fig. 11. Curba de etalonare pentru arseniu obţinută cu metoda albastrului de molibden (cuve de 1 cm, lungime de undă 840 nm).

bic [11], însă reducerea este lentă, necesitînd cîteva ore pentru dezvoltarea completă a culorii. Portman și Riley [7] au sugerat să se folosească un reactiv colorat mixt, conținînd molibdat de amoniu, acid ascorbic și o sare de stibiu; rezultă un albastru de arseniu-molibden printr-o reacție analogă cu aceea descrisă pentru determinarea fosforului [12].

Este necesar să se facă un compromis între o sensibilitate satisfăcătoare față de arseniu obținută la concentrații ridicate de acid și dezvoltarea rapidă a culorii favorizată de aciditatea scăzută. Un factor major în formarea albastrului de molibden îl constituie proporțiile relative de acid și molibden prezente — cantitatea de agent reducător fiind de importanță minoră, cu condiția ca ea să nu depășească nivelul critic [7].

Spectrul de absorbție al soluției de albastru de molibden (fig. 10) se aseamănă cu acela care se obține prin reducerea soluțiilor de silicomolibdat sau fosfomolibdat la absorbția maximă care are loc la lungimea de undă de 835 nm (Pentru reactivul pe bază de antimoniu pe care l-au folosit, Portmann și Riley recomandă o lungime de undă ceva mai mare, anume de 866 nm). Curbele liniare de etalonare arată că legea Beer-Lambert este valabilă cel puțin pînă la conținutul de 2,5 ppm As (adică 250 μg la 100 ml de soluție), ceea ce acoperă gama de concentrații care se găsesc în mod normal în roci silicatice, carbonatice și de altă compoziție (limita inferioară a acestor concentrații se arată în fig. 11).

O altă metodă spectrofotometrică pentru determinarea arseniului se bazează pe culoarea roșie pe care o dă sarea de argint a *dietilditiocarbamatului* (fig. V) în soluție de piridină [13, 14]. Pentru a forma un complet, este necesar ca arseniul să fie redus la arsină, pentru care trebuie să se folosească zinc fără impurități de arseniu, precum și acid clorhidric. Complecși similari, însă de sensibilitate ceva mai redusă, formează de asemenea stibiul și germaniul, care pot să interfere însă prezența unor

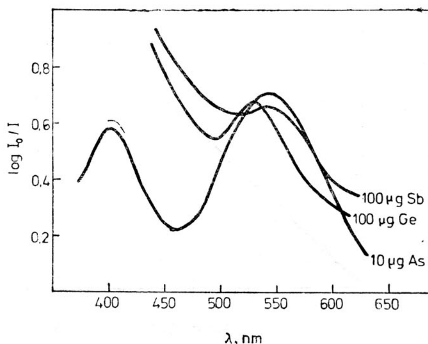


Fig. 12. Spectrele de absorbție ale complecșilor de arseniu, stibiu și germaniu formați cu ditiocarbamat.

conținuturi foarte mici din aceste elemente în rocile silicatice nu duce la erori importante. Spectrele de absorbție ale celor trei complecși sînt arătate în fig. 12.

METODA CU ALBASTRU DE MOLIBDEN CU DESCOMPUNERE ÎN ACIZI

Rader și Grimaldi [4] au argumentat că arseniul din unele argile marine poate să fie extras prin simpla descompunere cu acid. În acest caz roca supusă analizei nu este intens atacată însă toate sulfurile prezente sînt descompuse complet. Acest procedeu, care evită o topire alcalină, nu poate fi recomandat pentru cazurile în care arseniul este prezent în cantități foarte mici, nici cînd el este prezent în matricea silicatică.

Reactivi: *Sulfat de hidrazină*

Bromură de potasiu

Reactiv colorant. Se prepară două soluții separate, *A* și *B*, în felul următor. Pentru soluția *A* se dizolvă 10 g de molibdat de amoniu în 250 ml acid sulfuric 20 N și se diluează cu apă pînă la 1 litru. Pentru soluția *B* se dizolvă 0,75 g sulfat de hidrazină în 500 ml apă. Se prepară reactivul colorant, atunci cînd se folosește, prin diluarea a 50 ml din soluția *A* pînă la 450 ml cu apă, adăugînd 15 ml din soluția *B* și diluînd apoi cu apă pînă la volumul de 500 ml.

Soluție standard de arseniu de bază. Se dizolvă 0,132 g de oxid arsenios pur în 5 ml de soluție de hidroxid de sodiu 5 N, care apoi se acidizează cu acid clorhidric diluat și se diluează cu apă pînă la volumul de 1 l. Această soluție conține 0,1 mg As/ml.

Soluție standard de arseniu de lucru. Se diluează cu apă 5 ml de soluție de bază pînă la cantitatea de 500 ml. Această soluție conține 1 μg As/ml.

Mod de lucru: Se cîntărește 1 g de probă de rocă fin măcinată într-un pahar de laborator de 100 ml, se adaugă 10 ml de acid azotic concentrat, se amestecă încet conținutul, pentru a se umezi toată proba, și se dizolvă pe o baie de abur timp de 15 minute.

Se lasă să se răcească, se adaugă 10 ml de acid sulfuric 20N și 7 ml acid percloric concentrat, după care se evaporă pe o plită pentru ca să fumege acidul sulfuric. Se lasă să se răcească. Dacă după acest tratament mai rămîne materie organică, se repetă evaporarea, adăugînd încă acid azotic și acid percloric. Se lasă să se răcească și se repetă evaporarea pînă la fumegarea acidului sulfuric și eliminarea completă a acidului azotic și acidului percloric. Se lasă, din nou, să se răcească, se adaugă 15 ml apă, se agită lichidul pentru a prelua reziduul depus și, folosind 20 ml de acid clorhidric concentrat, se transferă soluția și reziduul în balonul de distilare (v. fig. 88). Se adaugă 0,5 g bromură de potasiu și 1 g sulfat de hidrazină și se asamblează balonul la aparatul de distilare. Se transferă 10 ml de apă în recipientul de colectare.

Se distilă soluția în care este dizolvată proba, ținînd capătul tubului afundat în apa din recipientul de colectare și avînd grijă ca temperatura din balonul de distilare să nu depășească 108°. Se continuă distilarea pînă cînd se colectează aproximativ 25 ml de distilat (35 ml în vasul de colectare), ceea ce se realizează, de obicei, în 30—35 minute. Se dă la o parte vasul colector, se adaugă 10 ml acid azotic concentrat și se evaporă pînă la uscare pe o plită. Se introduce balonul într-un cuptor electric la temperatura de 130° și se lasă timp de 30 minute pentru a se elimina orice urmă de acid azotic. Se adaugă în balon exact 25 ml de reactiv colorant, se acoperă și se încălzește pe o baie de abur timp de 20 minute pentru ca să apară culoarea. Se dă la o parte balonul de pe plită, se lasă să se răcească și se măsoară densitatea optică într-o celulă de 1 cm, cu spectrofotometrul fixat la o lungime de undă de 840 nm (v. nota 1). Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unei soluții martor, preparată în același mod ca și soluția de rocă, dar fără a dizolva în ea pulbere de rocă.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 5 . . . 40 ml de soluție standard de arseniu (conținînd 5 . . . 40 μg As) în flacoane conice de 100 ml. Se adaugă 10 ml de acid azotic concentrat în fiecare și evaporă pînă la uscare pe o plită. Se continuă, așa cum s-a arătat mai înainte, pentru dezvoltarea culorii, apoi se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții. Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de arseniu.

Notă. Densitatea optică poate să fie măsurată direct dacă soluția de probă de rocă conține sub 50 μg As. Dacă proba de rocă conține mai mult arseniu, atunci se transferă soluția într-un balon gradat de 250 ml și se diluează la semn cu acid sulfuric 0,5 N. Nu este nevoie de alt agent colorant decît dacă conținutul de arsen în soluție depășește 400 μg.

METODA ALBASTRULUI DE MOLIBDEN, CU TOPIRE

Fondantul care se folosește constă dintr-un amestec de carbonat de potasiu și oxid de magneziu. Nu se va folosi carbonat de sodiu, pentru că acesta conduce la precipitarea clorurii de sodiu în timpul distilării. Nu este necesară nici o măsură de prevedere pentru îndepărtarea silicei, aceasta avînd tendința de a precipita spre sfîrșitul distilării.

Reactivi: *Acid bromhidric* concentrat.

Amestec de topire. Se amestecă o parte de oxid de magneziu (în greutate) cu trei părți (în greutate) de carbonat de potasiu.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,25—0,50 g de probă de rocă într-un creuzet de platină de 30 ml și se adaugă 2 . . . 3,5 g de amestec de fondant. Se amestecă toate cu grijă și se acoperă cu încă 0,5 g de fondant. Se acoperă creuzetul și se încălzește timp de 30 minute într-un cuptor electric potrivit pentru temperatura de 650°. Treptat se ridică temperatura cuptorului pînă la 900°, apoi se menține la această temperatură

timp de încă 20 minute, sau pînă cînd substanța organică se distruge. Se lasă să se răcească. Se pune creuzetul într-un pahar de laborator și se adaugă 20 ml de apă (nu se adaugă alcool chiar dacă prin topire s-a format manganat). Se acoperă paharul și se adaugă cu grijă 60 ml acid clorhidric concentrat, agitînd ușor soluția. Se lasă soluția să se dezintegreze la rece. Se scoate creuzetul și se clătește cu încă 10 ml de acid clorhidric concentrat.

Se transferă soluția în balonul de distilare, se clătește paharul cu puțin acid clorhidric, care apoi se toarnă în balon (v. fig. 88), obținînd un volum total de aproximativ 100 ml. Se adaugă 2 ml de acid bromhidric concentrat și 0,5 g sulfat de hidrazină. Se distilă soluția și se colectează circa 50 ml de distilat într-un pahar de laborator conținînd circa 50 ml apă, care se răcește prin imersiune într-un recipient cu gheață. Se adaugă 25 ml acid azotic concentrat la acest distilat și se evaporă pînă la uscare pe o baie de abur. Se transferă paharul într-un cuptor electric pentru a se elimina complet acidul azotic, apoi se continuă determinarea arseniului din distilat, în succesiunea descrisă în paragraful anterior.

Metoda cu arsină și albastru de molibden. În această metodă, proba de rocă silicatică se descompune printr-o topire alcalină, iar arsenul prezent se reduce la arsină cu zinc și acid clorhidric. Arsina se poate capta într-un aparat de tipul Gutzeit, ajungîndu-se la culori ce pot fi comparate și asortate cu cele ale soluțiilor standard de arseniu descrise de Carmichael și McDonald [16]. Procedeul pe care îl descriem mai jos este o modificare a celui folosit de Onishi și Sandell [3]; acesta implică o oxidare a arsinei și apoi reducerea arsenomolibdatului la albastru de molibden, pentru a se putea efectua măsurători fotometrice.

Aparatul folosit pentru determinarea prin această metodă este reprezentat în fig. 13. Tamponul de vată de sticlă are rolul de a împiedica antrenarea picăturilor de lichid. Al doilea tampon, din vată cu acetat de plumb, are rolul de a elimina hidrogenul sulfurat (care interferă în determinare) din curentul de gaz. Tamponul cu acetat de plumb se prepară prin îmbibarea vatei de bumbac într-o soluție de acetat de plumb conținînd 200 g reactiv la 1 litru, și uscată în curent de aer cald

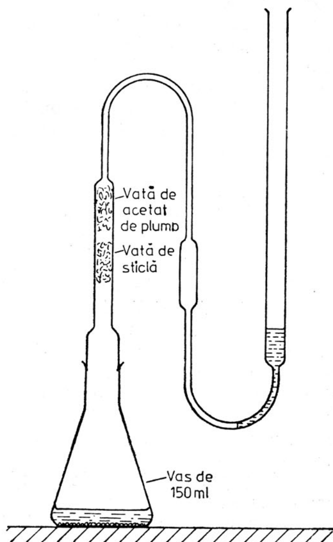


Fig. 13. Aparat pentru dezvoltarea și colectarea arsinei.

Reactivi: *Hidroxid de sodiu* (soluție de spălare). Se dizolvă 1 g de reactiv în 100 ml de apă.

Acid clorhidric (purificat de arseniu)

Zinc metalic, (granule de 20—30 mesh, fără arseniu)

Iodură de potasiu (soluție). Se dizolvă 15 g de reactiv în 100 ml apă.

Clorură stanoasă (soluție). Se dizolvă 40 g de clorură stanoasă hidratată în 100 ml de acid clorhidric concentrat.

Iod (soluție). Se dizolvă în apă 0,25 g iod și 0,4 g iodură de potasiu, apoi se diluează pînă la 100 ml.

Bicarbonat de sodiu (soluție). Se dizolvă 4,2 g de reactiv în 100 ml de apă.

Metabisulfit de sodiu (soluție). Se prepară, înainte de întrebuințare, prin dizolvarea a 0,5 g reactiv în 10 ml de apă.

Molibdat de amoniu. Cînd se reclamă folosirea lui, se amestecă cîte 10 ml pentru fiecare din soluțiile *A* și *B*. Pentru soluția *A* se dizolvă 1 g de molibdat de amoniu în 10 ml de apă și se adaugă 90 ml acid sulfuric 6 N. Pentru soluția *B* se dizolvă 0,15 g sulfat de hidrazină în 100 ml apă.

Mod de lucru. Se topește o cantitate de circa 2,5 g hidroxid de sodiu într-un creuzet de 10 ml de nichel sau zirconiu și se lasă să se răcească. Se cîntărește o porție de 0,5 g din proba de rocă fin măcinată peste hidroxidul de sodiu solidificat și se adaugă 0,25 g peroxid de sodiu (v. nota 1). Se acoperă creuzetul și se topește lent conținutul, menținîndu-se pe foc 20—30 minute, sau pînă cînd se realizează descompunerea completă. Încălzirea trebuie supravegheată îndeosebi în prima etapă a topirii, pentru că reacția poate fi violentă dacă proba conține multă sulfură. Se lasă să se răcească.

Se umple creuzetul cu aproximativ 8 ml de apă și se încălzește pe o plită sau pe baia de apă pînă cînd topitura se dezintegrează complet. Se filtrează soluția pe o bucată de hîrtie de filtru cu porozitate medie, apoi se spală bine reziduul cu circa 10 porții de cîte 1—2 ml de soluție de hidroxid de sodiu pentru spălare. Se dă la o parte reziduul și se colectează filtratul și lichidul rezultat de la spălare în balonul folosit pentru reducerea arseniului (fig. 18). Soluția nu trebuie să depășească 25 ml în volum. Se răcește soluția și se adaugă 11 ml de acid clorhidric concentrat, picătură cu picătură, timp în care vasul se clătește prin învîrtire. Din soluție se poate separa silice, dar aceasta poate să fie ignorată. În continuare se adaugă 2 ml soluție de iodură de potasiu și 1 ml soluție de clorură stanoasă. Se lasă soluția să stea la temperatura camerei timp de 15—30 minute.

Se pipetează 1 ml de soluție de iod și 0,2 ml de soluție de bicarbonat de sodiu în brațul (tubul) de absorbție al aparatului. Apoi se adaugă 2 g zinc metalic la soluția din balon și imediat se asamblează aparatul ca în fig. 13. Se lasă gazele care se dezvoltă la temperatura camerei să barboteze încet prin soluția de iod timp de circa 30 min. După acest interval de timp, soluția din absorber va fi încă ușor galbenă, ceea

ce indică un exces de iod. Se deconectează balonul și se toarnă conținutul absorberului într-un balon gradat de 10 ml. Se clătește absorberul cu maximum 1 ml de apă și se trece lichidul rezultat în balonul gradat. Se adaugă o singură picătură de soluție de metabisulfit de sodiu în balon, pentru a îndepărta excesul de iod, apoi se adaugă 5 ml din soluția reactivă de molibdat de amoniu. Se încălzește balonul timp de 15 minute pe o baie de abur, se răcește și se diluează cu apă la volum.

Se măsoară densitatea optică a soluției în comparație cu a apei, în cuve de 4 cm, folosind spectrofotometrul la lungimea de undă de 840 nm. Se determină de asemenea densitatea optică a unei soluții martor, preparată în același mod ca și soluția cu proba de analizat dar omițînd materialul de rocă. Conținutul de arseniu din probă poate fi obținut prin raportare la graficul de etalonare (v. nota 2).

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 1—3 ml soluție standard de arseniu conținînd 1 pînă la 3 μg arseniu în baloane gradate de 10 ml, se adaugă 1 ml de soluție de iod și 0,2 ml soluție de bicarbonat de sodiu în fiecare balon. Se mișcă încet și rotit pentru a se amesteca, apoi se adaugă 1 picătură de soluție de metabisulfit de sodiu și 5 ml de soluție reactivă de molibdat de amoniu în fiecare balon. Se încălzesc 15 minute pe baia de abur, se răcesc, se diluează la volum cu apă și se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții în cuve de 4 cm, așa cum s-a arătat mai înainte. Se construiește diagrama relației dintre valorile densității optice și concentrațiile de arseniu.

Note:

1. Adăugarea de peroxid de sodiu are doar scopul de a ajuta descompunerea, îndeosebi în prezența sulfurilor minerale.

2. Este recomandabil să se încerce extracția arseniului prin adăugarea unei alicote adecvate de soluție standard de arseniu la un material de rocă la cărui conținut de arseniu se cunoaște și să se determine conținutul total de arseniu prin procedeul descris. Onishi și Sandell [3] apreciază că recuperarea arseniului din roci silicatice comune depășește, de regulă, 95%.

METODA CU DIETILDITIOCARBAMAT DE ARGINT

Pentru determinarea prin această metodă proba de rocă poate să fie descompusă prin topire cu hidroxid de sodiu, așa cum s-a arătat la metoda prezentată mai înainte. Apoi arseniul prezent în soluție este redus la arsină cu zinc metalic și acid clorhidric, înainte de reacția cu soluție reactivă de argint în aparatul arătat în fig. 13.

Reactivi: *Soluție de dietilditiocarbamat de argint.* Se dizolvă 0,5 g de reactiv în 100 ml piridină.

Acid clorhidric, zinc, iodură de potasiu și clorură stanoasă, ca și la metoda descrisă anterior.

Mod de lucru. Se prepară soluția de rocă silicatică prin descompunerea cu hidroxid de sodiu, așa cum se arată la metoda anterioară, se reduce arseniul prezent în ea cu zinc și acid clorhidric în aparatul schițat în fig. 13, trecînd gazele prin 3 ml de soluție de dietilditiocarbamat de argint, introdusă în brațul de absorbție. Se lasă să se producă reducerea timp de 45—60 min la temperatura camerei, apoi se deconectează balonul de reacție. Se clatină absorberul prin înclinare într-o parte și alta pentru a se dizolva orice complex ce aderă la pereții tubului, se transferă soluția de piridină într-o cuvă de 1 cm și se măsoară densitatea optică cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 540 nm. Înainte de a fi reutilizat, aparatul se clătește bine cu acetonă, se lasă să se usuce și se înlocuiește tamponul-filtru de acetat de plumb.

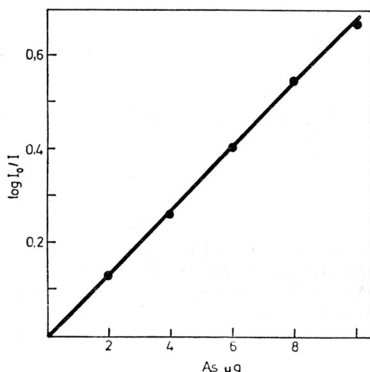
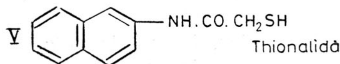


Fig. 14. Curba de etalonare pentru arseniu, cu utilizare de dietilditiocarbamat de argint (cuve de 1 cm, lungime de undă de 540 nm).

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 1—10 ml de soluție standard de arseniu conținînd 1—10 µg As în balonul de reacție, se adaugă acid clorhidric, soluție de iodură de potasiu și zinc metalic lipsit de arseniu, ca și pentru soluția în care este dizolvată roca. Se pun 3 ml de soluție de dietilditiocarbamat de argint în brațul de absorbție, se conectează la aparat și se colectează arsina după cum s-a arătat mai sus. Se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții și se construiește pentru fiecare soluție diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de arseniu, ca în fig. 14.

METODA CO-CRISTALIZĂRII CU TIONALIDĂ

Tionalida (tioglicol-2-naftilamidă) (fig. V.) formează complecși insolubili cu mai multe elemente, inclusiv arseniul. Complexul cu arseniul poate să fie extras din soluția apoasă prin metoda co-cristalizării dintr-un solvent organic, cum este acetona. Această metodă de extracție a arseniului a fost elaborată de Portman și Riley [7], care au folosit As74 ca trasor radioactiv. Acești cercetători au conchis că arseniul se poate extrage din apa marină chiar la un conținut de 0,05 µg, recuperarea



realizîndu-se în proporție de 97—98%. Acest procedeu este prezentat în cele ce urmează ca o aplicare la determinarea arseniului din roci silicatice.

Determinarea se încheie cu o reacție spectrofotometrică stibiu-arseniu-albastru de molibden.

Se folosesc *creuzete de argint* de 10 ml, pentru topiri cu alcalii caustice.

Reactivi: *Acid sulfuric 5 N*

Tionalidă, soluție. Se prepară la folosirea prin dizolvarea a 2 g reactiv în 100 ml acetonă.

Acid ascorbic, soluție 5%. Se prepară (la folosire) o soluție de 5% prin dizolvarea a 5 g de reactiv solid în 100 ml apă.

Acid ascorbic, soluție 0,1 M. Se prepară, pe loc, prin dizolvarea a 1,76 g de reactiv în apă și diluare pînă la 100 ml. Această soluție se păstrează în refrigerator la 0°, pînă la folosire, iar dacă se închide la culoare se aruncă.

Soluție de stibiu. Se dizolvă 0,274 g tartrat de stibiu și potasiu în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție de molibdat de amoniu. Se dizolvă 4,8 g molibdat de amoniu în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție amestec de reactivi. Se prepară amestecînd 50 ml de acid sulfuric 5 N, 15 ml de soluție de molibdat de amoniu, 5 ml de soluție de stibiu și 30 ml de soluție de acid ascorbic 0,1 M. Se diluează cu apă pînă la 125 ml. Această soluție de amestec de reactivi este instabilă și trebuie folosită în decurs de 1 oră de la preparare.

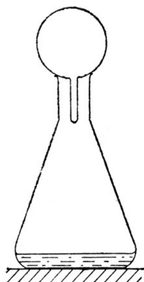
Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,25 g de probă de rocă silicatică fin măcinată într-un creuzet de argint de 10 ml și se adaugă 1,5 g hidroxid de sodiu. Se introduce creuzetul într-un cuptor electric fixat pentru temperatura de 750° și se lasă să se topească circa 10 minute. Se lasă să se răcească, apoi se introduce creuzetul într-un pahar mic de laborator și se solubilizează topitura cu circa 50 ml apă. Se clătește creuzetul și se dă la o parte, iar soluția se lasă să stea peste noapte pentru ca materialul insolubil să se depună. Se filtrează soluția decantată printr-o hîrtie de filtru rezistentă, apelîndu-se la o aspirare dacă este necesar, apoi se spală bine reziduul cu apă.

Se combină filtratul cu lichidul de spălare într-un vas conic de 1 l, se diluează pînă la 500 ml cu apă, se adaugă 15 ml acid sulfuric 5N și 1 ml de etanol. Se încălzește soluția timp de cîteva minute pe o plită, pentru a reduce manganul care eventual se formează în cursul topirii, se adaugă 4 ml de soluție 5% de acid ascorbic și se încălzește pînă la fierbere pe o plită, pentru a reduce orice compus de arseniu la valența cea mai mică.

Se lasă să se răcească timp de 10 min, apoi se adaugă încă 2 ml de soluție 5% acid ascorbic și se lasă vasul la temperatura camerei. Se agită continuu cu un agitator mecanic în timp ce se adaugă 10 ml de acid sulfuric 5N, apoi 7 ml de soluție de tionalidă. Se continuă amestecarea încă

5 min, pentru a se desăvîrși coagularea precipitatului. Se lasă vasul să stea 10 minute, apoi se încălzește pînă la fierbere pe o plită, pe care se fierbe încet 30 minute pentru a se elimina toată acetona. Se lasă încă o dată să se răcească, se amestecă, apoi se lasă peste noapte, iar în ziua următoare se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru și se spală precipitatul cu apă.

Se transferă precipitatul și filtrul într-un vas conic de 25 ml și se adaugă 7,5 ml acid azotic concentrat. Se astupă gura vasului cu un dop sferic (fig. 15) și se încălzește lent pe o plită fierbinte, pînă cînd soluția capătă culoarea galben pal, ceea ce poate să dureze 24—36 ore. Cînd rămîne un lichid galben vîscos se suflă un curent de dioxid de carbon și se continuă încălzirea pentru a se elimina toate urmele reziduale de acid azotic. Se continuă evaporarea pînă cînd fumul alb dens încetează să se mai degaje. Este necesară atenție pentru a se evita o supraîncălzire poate duce la carbonizare. Dacă se întîmplă așa, atunci se adaugă 1 ml de acid azotic concentrat și se repetă evaporarea.


Fig. 15. Vas conic pentru oxidadarea tionalidei.

Se răcește reziduul, care s-a stabilizat ca un solid de culoare galben pal, să adaugă 1 ml de acid sulfuric N și se încălzește încet pînă cînd tot materialul solid se dizolvă. Se transferă soluția într-un balon gradat de 10 ml, se adaugă 2 ml din soluția de reactivi în amestec și se diluează la volum cu apă. Se lasă soluția să stea cel puțin 30 minute, apoi se măsoară densitatea optică față de apă, în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 866 mm. Culoarea galbenă a soluției poate să mascheze parțial albastrul de molibden, dar aceasta nu deranjează determinarea. Se determină, de asemenea, densitatea optică a unei soluții reactive martor, preparată în același mod ca și soluția de rocă, dar fără să conțină roca de analizat. Valoarea acestui reactiv nu trebuie să depășească 0,1, ceea ce echivalează cu circa 1 μg de arseniu.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 1 ... 5 ml de soluție standard de arseniu, conținînd 1 ... 5 μg As, în boloane gradate de 10 ml. Se adaugă 2 ml de soluție reactivă mixtă în fiecare, se lasă să stea cel puțin 30 minute, apoi se măsoară densitatea optică a soluției din fiecare balon, așa cum s-a mai arătat. Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de arseniu.

DETERMINAREA ARSENIULUI PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Determinarea prin spectroscopia de absorbție atomică poate fi precedată de o distilare sub formă de arsină — AsH_3, în scopul izolării sau concentrării arseniului [5, 16]. Problemele care se pun pentru reușita

determinării le constituie siguranța că tot arseniul se recuperează într-un timp rezonabil și că gazele care se degajă sînt prezente în flacăra instrumentului într-o manieră reproductibilă. Utilizînd o flacără de hidrogen cu argon, o lungime a flăcării de 10 cm și efectuînd măsurarea la lungimea de undă de 193,7 nm, Terashima [16] a realizat o sensibilitate de 0,04 ppm As, pe o porție de probă în greutate de 1 g. Senzolone et al. [4] au absorbit arsina formată prin distilare într-o soluție diluată de azotat de argint și au folosit această soluție pentru determinarea arseniului prin spectroscopie de absorbție atomică fără flacără („atomizor cu electrod de cărbune"). Aceasta a permis determinarea a 0,1 pînă la 5 μg As din soluție, ceea ce corespunde unei limite de 1 ppm dintr-o porție de probă în greutate de 0,1 g.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ONISHI H. and SANDELL E. B., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1955) 7, 1.
2. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 470.
3. ONISHI H. and SANDELL E. B., *Mikrochim, Acta* (1953) 34.
4. RADER L. F. and GRIMALDI F. S., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391A, 1961.
5. MORACHEVSKII YU. V. and KALININ A. I., *Zavod. Lab.* (1961) **27**, 272.
6. MILAEV S. M. and VOROSHINA K. P., *Zavod. Lab.* (1963) **29**, 410.
7. PORTMANN J. E. and RILEŰ J. P., *Anal. Chim. Acta* (1964) **31**, 509.
8. TUROG E. and MEYER A. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1929) **1**, 136.
9. HERON A. E. and ROGERS D., *Analyst* (1946) **71**, 414.
10. MORRIS H. J. and CALVERY H. O., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1937) **9**, 447.
11. JEAN M., *Anal. Chim. Acta* (1956) **14**, 172.
12. MURPHY J. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1962) **27**, 31.
13. VASAK V. and SEDIVEC V., *Chem. Listy* (1952) **46**, 341.
14. LIEDERMAN D., BOWEN J. E. and MILNER O. I., *Analyt. Chem.* (1959) **31**, 2052.
15. FOWLER E. W., *Analyst* (1963) **88**, 380.
16. CARMICHAEL I. and McDONALD A., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **25**, 190.

10. AZOT

OCURENȚĂ

Cantități apreciabile de azot (gaz) se degajă din multe roci prin încălzire în vid. În general, rocile silicatice nu conțin azoturi (nitruri) decît în cazuri foarte rare (vezi de exemplu, Baur [1]). Întrucît azotul nu se poate elimina atît de ușor ca alte gaze [2], probabil că el nu este prezent niciodată ca azot liber. Orice metodă de extracție s-ar folosi, cea mai mare parte din azot se detectează sub formă de amoniac. Este posibil ca el să fie prezent chiar sub această formă, dar nu este exclusă posibilitatea ca amestecurile de azot și hidrogen să treacă în amoniac atunci cînd sînt eliberate din silicați [3].

Conținutul de azot amoniacal al silicaților este foarte variabil; valorile medii calculate [2] sînt de 0,00138 pentru dunite (13 determinări), 0,00485 pentru roci mafice (11 determinări) și 0,00267 pentru roci granitice (10 probe). Valori similare au mai fost date de Stevenson [4] și Wlotzka [5], cu diferența că pentru unele șisturi argiloase conținuturile sînt mai ridicate.

Azotul amoniacal pare să fie concentrat în fracțiunea de minerale de mică, în care el poate să înlocuiască potasiul (K^+ are $R=13$ pm iar NH^+ are $R=143$ pm); o astfel de constatare a făcut Stevenson [4], care a observat o corelație între azot și potasiu din mineralele de mică.

Wlotzka [5] a examinat un număr de roci pentru a determina azotul din azotați, găsind cantități mici (5—20 ppm) în sedimente de suprafață, ceva urme în argile saline și calcare, și deloc în argile obișnuite, calcare și roci magmatice.

DETERMINAREA AZOTULUI

O parte din azot poate fi extras din rocile silicatice, prin dizolvare în apă, dar pe această cale nu este posibil să se obțină o indicație despre cantitatea totală de amoniac prezent în specimen. Dintre metodele folosite

în acest scop se menționează pulverizarea în vid, calcinarea în vid și descompunerea cu acizi împreună cu alcalii. Vinogradov et al. [1] menționează că topirea probelor de silicați în vid nu dă rezultate concordante și că preferă descompunerea cu un amestec de acid ortofosforic cu acid pirofosforic într-o fiolă de cuarț parțial închisă. Temperatura de descompunere a fost de 240° și după terminarea descompunerii amoniacul eliberat cu alcalii a fost absorbit în acid clorhidric diluat și determinat cu reactiv Nessler.

Un procedeu similar a folosit Stevenson [6], folosind acid sulfuric într-un tub complet etanș, la temperatura de 420° pentru o durată de minim 90 min. Un micro-aparat Kjeldahl de distilare a fost folosit pentru recuperarea amoniacului, care a fost determinat cu reactiv Nessler. Pentru probele care conțineau peste 10 μg azot, distilatul de amoniac a fost colectat în acid boric și titrat cu soluție de acid sulfuric 0,01 N.

Wlotzka [5] a constatat că la topirea alcalină într-un sistem închis o parte din amoniac a trecut în azotat. Acesta a fost redus cu aliaj Devarda, iar amoniacul total a fost determinat cu reactiv Nessler. Wlotzka a descompus roci și minerale silicatice cu acid fluorhidric într-un flacon de polietilenă închis, a adăugat hidroxid de sodiu și a distilat amoniacul din soluție alcalină. Adăugînd aliaj Devarda la soluție, după îndepărtarea amoniacului, a fost posibil să determine și azotul prezent inițial sub formă de azotat.

Gibson și Moore [7] au descris o metodă de topire la temperatură înaltă folosind heliu ca purtător inert. Probele de roci silicatice și de meteoriți au fost topite într-un creuzet folosind un cuptor de inducție tip Leco la o temperatură de 2 400°. Pentru a converti monoxidul de carbon care se formează în dioxid de carbon, a trecut gazul printr-un catalizator format din oxid de pămînturi rare și oxid de cupru; dioxidul a fost eliminat din sistem, împreună cu vaporii de apă, prin trecere printr-un captator cu perclorat de magneziu. Gazele rămase au fost colectate într-un captator cu sită moleculară la temperatura azotului lichid și ulterior a fost separat cromatografic folosind o sită moleculară de tipul 5 A. Componenții au fost detectați prin conductivitate termică.

Reactivul martor a fost de ordinul a 4—6 μg N. Conținutul de azot determinat pe șapte probe standard — USGS a fost de 27 pînă la 59 ppm (μg N/g).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BAUR W. H., *Nature* (1972) **240**, 461.
2. VINOGRADOV A. P., FLORENSKII K. P. and VOLYNETS V. F., *Geokhimiya* (1963) (9), 875.
3. RAYLEIGH L., *Proc. Royal Soc.* (1939) **A170**, 451.
4. STEVENSON F. J., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1960) **19**, 261.
5. WLOTZKA F., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **24**, 106.
6. STEVENSON F. J., *Analyt. Chem.* (1960) **32**, 1704.
7. GIBSON E. K. Jr. and MOORE B. M.. *Analyt. Chem.* (1970) **42**, 461.

11. BARIU

OCURENȚĂ

Bariul a fost semnalat de foarte mulți cercetători în toate tipurile de roci magmatice, însă cu deosebire în silicați acizi și alcalini. În tabelul 15, extras din date sintetizate de Engelhardt [1], sînt arătate conținuturile medii din cîteva roci. Conținuturile medii estimate de Engelhardt pentru rocile magmatice sînt de 480 ppm BaO, valoare care este apropiată de aceea de 430 ppm calculată ca medie a conținutului din roci sedimentare. Calcarele marine și sedimentele evaporitice conțin cantități mici de bariu (1 . . . 10 ppm în cele mai multe dintre probele analizate). Conținuturi ridicate de bariu au rocile din grupa carbonatitelor.

Tabelul 14. **Conținuturile de bariu din unele roci magmatice**

Tipul de rocă	BaO, în ppm
Piroxenit și peridotit	3
Gabbro, anortozit și bazalt	70
Diorit și andezit	260
Granit și liparit	470
Sienit nefelinic și fonolit	580
Sienit și trahit	1 800
Roci leucitice	1 000—4 000

În roci silicatice bariul apare sub formă de baritină (barit) care este un sulfat de bariu, și sub forma mineralului celsian, care este un feldspat cu bariu. El mai intră în componența unor minerale silicatice, înlocuind ioni cu raza apropiată, îndeosebi în feldspați potasici (Ba^{2+}, R=143 picometri; K^{+}, R=133 picometri) care se separă în fazele tîrzii ale cristalizării. Mineralele de bariu care formează minereuri din care se extrage acest element sînt baritina și unii carbonați witheritul — $BaCO_3$, baritocalcitul — $BaCa(CO_3)_2$ și celestobaritul — $BaSr(CO_3)_2$.

DETERMINAREA PRIN METODA GRAVIMETRICĂ

Reziduul care rezultă de la descompunerea rocilor silicatice prin evaporare cu acizi concentraţi (fluorhidric şi sulfuric) conţine bariu prezent în aceste roci sub formă de sulfat insolubil. Mineralele accesorii care sînt incomplet atacate prin acest procedeu rămîn împreună cu sulfatul de bariu şi trebuie separate înainte ca reziduul să poată fi cîntărit. Această metodă de determinare a bariului poate să fie combinată cu determinarea manganului, fierului, titaniului şi fosforului. Rocile şi mineralele carbonatice se descompun uşor cu acid clorhidric, însă o precipitare ulterioară a bariului cu acid sulfuric diluat dă un reziduu care poate să fie intens contaminat cu calciu, stronţiu şi minerale accesorii.

Rocile silicatice mai pot să fie descompuse prin topire cu carbonat de sodiu, metodă prin care determinarea bariului poate să fie combinată cu determinarea cromului, vanadiului, sulfului, clorului şi zirconiului [3], sau prin sinterizare cu peroxid de sodiu. Aceste metode prezintă avantajul că mineralele accesorii au o şansă mai mare să fie descompuse, şi dezavantajul că sulfatul de bariu colectat poate să fie contaminat cu alte elemente. După solubilizare şi filtrare, reziduul insolubil se poate acidiza cu acid sulfuric pentru ca bariul să precipite ca sulfat în prezenţa calciului; acesta din urmă se adaugă în cazul în care există puţin sau lipseşte în proba de rocă care se analizează.

Nu se recomandă determinarea prin metode gravimetrice bazate pe precipitarea şi pe cîntărirea bariului sub formă de cromat de bariu, deoarece acesta favorizează coprecipitarea şi a altor elemente care vor fi cîntărite şi pentru că cromatul poate să conţină prea mult crom [4].

Insolubilitatea sulfatului de bariu face posibil ca bariul să se separe simplu şi destul de complet într-un reziduu fin şi compact, separat de partea predominantă care reprezintă matricea rocii. Bariul va fi acompaniat de mici cantităţi de calciu şi stronţiu sub formă de sulfaţi, precum şi de alte minerale care nu sînt atacate sau sînt slab atacate şi care vor fi colectate odată cu sulfatul de bariu. După deshidratare cu acid sulfuric concentrat, în reziduu vor mai apărea sulfat feric şi sulfat de aluminiu, care însă vor trece în soluţie printr-o dizolvare prelungită. Un procedeu frecvent folosit pentru purificarea reziduului de bariu face uz de solubilitatea sulfatului de bariu în acid sulfuric concentrat, din care acesta poate fi recuperat prin diluare cu apă. Un procedeu mai recent descris [5] face uz de solubilitatea sulfatului de bariu în soluţie amoniacală de *EDTA*. Complecşii de calciu şi stronţiu cu EDTA sînt stabili la un diapazon larg de valori ale *pH*-ului, spre deosebire de complexul de bariu care este stabil numai în soluţie alcalină. De aceea sulfatul de bariu precipită prin acidizare. Procedeul, prezentat în detaliu în cele ce urmează, a fost descris de Wilson [6].

În ambele procedee sulfatul de bariu este colectat, uscat, calcinat şi cîntărit. Limita inferioară a acestei determinări este de circa 100 ppm, folosind o cantitate de probă de rocă de 2 g.

Colectarea unor cantități mici de precipitat de sulfat de bariu nu este o operație ușoară. Dimensiunea particulei este, de obicei, foarte mică, astfel că este necesar să se folosească o hîrtie de filtru fină. Chiar și cu această condiție îndeplinită, o mică parte din precipitat poate să treacă totuși prin hîrtie, ceea ce poate conduce la determinarea unor conținuturi reduse și eronate de bariu.

Reactivi: *Soluție de carbonat de sodiu (pentru spălare).* Se dizolvă 10 g de carbonat anhidru în 500 ml apă.

Soluție acidă de EDTA. Se pun 10 g acid etilendiaminotetraacetic (adică acid liber, nu sarea de sodiu) în 50 ml de apă, la care se adaugă 10 ml acid sulfuric N; se neutralizează și se dizolvă EDTA prin adăugare de amoniac; se aduce la starea de acid (verificată cu roșu de metil) și se diluează cu apă pînă la 100 ml.

Soluție alcalină de EDTA. Se pune o cantitate de 0,5 g de acid etilendiaminotetraacetic (acid liber) în 50 ml apă, se adaugă 10 ml acid sulfuric N, 10 ml de soluție concentrată de amoniac și se diluează cu apă la 100 ml.

Mod de lucru: Se cîntărește o cantitate de 2 g probă de rocă fin pulverizată într-o capsulă de platină de 3 inci și se adaugă 1 ml de acid azotic concentrat (v. nota 1), 15 ml de acid sulfuric 20 N și 25 ml de acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o plită și se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se clătesc pereții capsulei cu puțină apă, se mai adaugă încă 10 ml apă și se evaporă din nou pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească și se clătește conținutul capsulei într-un pahar de laborator de 250 ml conținînd 100 ml apă. Se transferă paharul pe o plită sau pe o baie de abur și se dizolvă pînă cînd tot materialul solubil trece în soluție. Sulfatul feric și sulfatul de aluminiu, dacă sînt prezente, prelungesc această durată. Se lasă soluția să se răcească, de preferință pînă în ziua următoare. Sulfatul de bariu va apărea ca un precipitat fin de culoare albă, care se observă mai bine dacă soluția se agită ușor, odată sau de două ori, cu o baghetă de sticlă.

Se colectează reziduul insolubil pe o hîrtie de filtru cu porozitate fină, după ce mai întîi s-a decantat toată soluția. Se spală bine reziduul cu cantități mici de apă rece. Filtratul și apa de spălare se pot combina și se lasă să stea peste noapte, pentru a asigura colectarea completă a precipitatului de sulfat de bariu. Această soluție poate să fie folosită apoi pentru determinarea manganului, titanului, ferului și fosforului, dacă este cazul. Se transferă hîrtia de filtru și reziduul într-un creuzet mic de platină, în care se usucă și se calcinează deasupra unui arzător pînă cînd fundul creuzetului capătă o culoare roșcată. Se lasă să se răcească, se adaugă o mică cantitate de carbonat de sodiu anhidru (v. nota 2) și se topește pe un bec Bunsen la flacără mare timp de 30 min. Se lasă să se răcească. Se extrage topitura cu apă fierbinte, apoi soluția rezultată și reziduul se clătesc bine și se trec într-un pahar mic de laborator. Se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru fină și se spală cu puțină soluție

fierbinte de carbonat de sodiu. Se dau la o parte filtratul și lichidul de spălare. Folosind un jet fin de apă se trece reziduul înapoi într-un pahar și se dizolvă în cîțiva milimetri de acid clorhidric diluat. Se clătește creuzetul de platină folosit pentru topire cu puțin acid diluat și se adaugă lichidul care rezultă la soluția din pahar. Se filtrează soluția prin hîrtia de filtru folosită pentru filtrarea anterioară și se spală bine cu mici cantități de apă. Se colectează filtratul și lichidul de spălare (care va totaliza un volum de 30—35 ml) într-un pahar de laborator de 50 ml, se adaugă cîteva picături de acid sulfuric 20 N, se agită și se lasă să stea peste noapte.

Se colectează sulfatul de bariu precipitat pe o bucățică de hîrtie de filtru cu porozitate fină, se spală întîi cu acid sulfuric 0,1 N (v. nota 3), apoi cu puțină apă. Se transferă hîrtia de filtru într-un creuzet de platină cu greutatea cunoscută, se usucă și se calcinează pe flacăra puternică a arzătorului, lăsînd creuzetul deschis (v. nota 4), apoi se cîntărește sulfatul de bariu $BaSO_4$.

P u r i f i c a r e a   s u l f a t u l u i   d e   b a r i u. Se adaugă 2 ml de acid sulfuric 20 N la reziduul calcinat în creuzetul mic de platină. Se transferă pe o plită și se încălzește pînă cînd tot sulfatul de bariu a trecut în soluție. (Unele pete negre mici sînt, probabil, particule de carbon de la hîrtia de filtru arsă și ele pot fi eliminate adăugînd puțin acid azotic concentrat la soluția rece de acid sulfuric și apoi evaporînd acidul sulfuric). Se lasă să se răcească, apoi se trece soluția, prin clătire, într-un pahar mic de laborator, se diluează pînă la 25 ml cu apă și se lasă să stea peste noapte. Se colectează precipitatul, se calcinează și se cîntărește, după cum s-a arătat mai înainte.

Un alt procedeu de purificare a reziduului acid insolubil se bazează pe stabilitatea complecșilor formați cu EDTA. Se clătește reziduul într-un pahar de laborator de 50 ml, folosind cîțiva ml de apă și se adaugă 5 ml de soluție acidă de EDTA. Se încălzește paharul pe o plită sau pe o baie de abur timp de cîteva minute; prin aceasta, se dizolvă sulfatul de calciu eventual prezent, soluția poate să fie filtrată prin hîrtia de filtru inițială, iar filtratul poate fi aruncat. Se trece din nou reziduul (prin clătire cu apă) într-un pahar de 50 ml, cu puțină apă, se adaugă 5 ml soluție alcalină de EDTA, o bucată mică de hîrtie de filtru macerată și se încălzește pe baia de abur, pentru a se dizolva sulfatul de bariu (v. nota 5). Se filtrează soluția printr-o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate mică, pentru a se reține orice material insolubil, și se spală bine cu puțină apă caldă. Se colectează filtratul și apa cu care s-a spălat într-un pahar de laborator de 50 ml curat, se adaugă 2 picături de soluție indicator de roșu de metil și se acidizează cu acid clorhidric diluat.

Se transferă paharul pe o baie de abur, se dizolvă timp de 1 oră și se lasă să stea peste noapte. Se colectează sulfatul de bariu pe o bucățică de hîrtie de filtru cu porozitatea fină, se spală cu apă în care s-au pus cîteva picături de acid sulfuric N, se usucă, se calcinează și se colectează ca sulfat de bariu, așa cum s-a arătat mai înainte.

Note

1. Trebuie să se ia măsuri pentru a evita pierderi de probă de rocă prin stropire dacă roca conține mult carbonat de calciu.

2. Cantitatea de carbonat de sodiu necesară va depinde de cantitatea de reziduu care rămîne. Pentru multe dintre roci, este suficientă o cantitate de 0,25—0,50 g, dar dacă greutatea reziduului depășește 0,1 g, atunci sînt necesare cantități de fondant de 6 pînă la 10 ori mai mari.

3. La temperatura camerei, sulfatul de bariu este solubil în apă pînă la conținutul de 2,3 g/l. Solubilitatea este mult mai redusă în soluție de acid sulfuric diluat.

4. Pentru a arde tot carbonul din hîrtia de filtru este necesară o atmosferă oxidantă la o temperatură cît mai scăzută posibil. Nerealizarea acestei condiții conduce la o anumită reducere a sulfatului de bariu, deci implicit la determinarea unui conținut mai redus de bariu decît cel real.

5. Sulfatul de bariu calcinat nu se dizolvă ușor în soluția alcalină de EDTA și dacă această metodă de purificare intră în schema adoptată de determinare, atunci prima calcinare în creuzetul de platină va fi omisă.

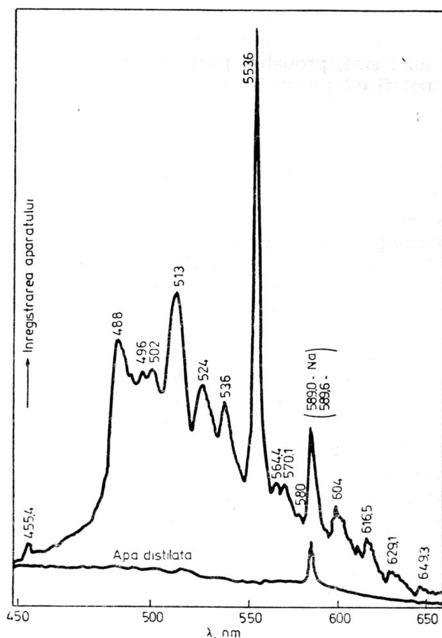


Fig. 16. Spectrul de emisie a unei soluții conținînd 1 000 ppm bariu.

DETERMINAREA PRIN FLAMFOTOMETRIE

Compușii bariului imprimă unei flăcări o culoare verde de măr, însă sensibilitatea reacției nu este comparabilă cu a reacțiilor la flacără a metalelor alcaline. Spectrul bariului (fig. 16) este complex, dar trăsătura cea mai caracteristică este linia de rezonanță atomică la 553,5 nm. Un studiu sistematic al spectrului bariului a fost făcut de Dean et al. [7], care au constatat că prezența metalelor alcaline și elementelor alcalino-teroase tinde să intensifice emisia bariului

la 553,6, pe cînd aluminiul, ferul şi titanul tind să o reducă. Emisia calciului la 554 nm interferează cu emisia bariului la 553,6 nm, ceea ce practic împiedică folosirea flamfotometriei pentru determinarea bariului din roci silicatice şi carbonatice, dacă cele două elemente nu sînt separate în prealabil.

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIA DE ABSORBŢIE ATOMICĂ

În flacăra de aer-acetilenă, absorbţia bariului la lungimea de undă cea mai sensibilă pentru acest element este mascată de benzile oxidului de calciu. Amos şi Willis [8] au observat, însă, că există o creştere mare a sensibilităţii bariului la absorbţie în prezenţa calciului cînd se utilizează o flacără de oxid azotos-acetilenă. Aceasta se datorează, probabil, descompunerii mai avansate a structurilor oxidice în flacăra cu temperatură mai mare.

Ca şi la determinarea altor elemente, prezenţa aluminiului în cantităţile în care acesta se găseşte în roci silicatice are un efect negativ apreciabil asupra absorbţiei bariului. Acest efect poate să fie eliminat prin adăugare de lantaniu în soluţia de rocă. Frînarea ionizării, care este deosebit de importantă la determinarea bariului, poate fi realizată prin adăugare de potasiu.

În urma unui studiu asupra spectrului bariului, Dean et al. au constatat că prezenţa metalelor alcaline şi a altor elemente alcalino-pămîntoase tind să intensifice emisia bariului, în timp ce aluminiu, ferul şi titanul tind să slăbească emisia. Uşurinţa şi comoditatea spectroscopiei de absorbţie atomică au condus la punerea la punct a mai multor metode prin care bariul se determină în prezenţa altor elemente. R. Cioni, A. Mazzucotelli şi G. Ottonello (care au constatat, de asemenea, interferenţa elementelor menţionate mai sus, îndeosebi a metalelor alcaline, a lantanidelor aluminiului şi ferului) au investigat în detaliu sugestiile mai vechi de a utiliza ca agenţi de emisie stronţiul sau lantaniul, pentru a face posibilă determinarea bariului prin spectroscopie de absorbţie atomică. A fost investigată şi o metodă cu „adaosuri standard“, însă autorii menţionaţi au conclus că nici una dintre metode nu asigură o acurateţe satisfăcătoare a rezultatelor şi că este absolut necesară separarea prealabilă a elementelor care produc interferenţe.

Un procedeu de acest tip se prezintă mai jos, după Frache şi Mazzucotelli*.

---

* Frache R. and Mazzucotelli A. Talanta (1976) 23, 389.

Reactivi: *Acid clorhidric 3 M în etanol 20%.*

Soluție de clorură de potasiu 10%. Se dizolvă 19 g clorură de potasiu în apă și se diluează la 1 l.

Soluție etalon de bariu de bază. Se dizolvă 1,44 g de carbonat de bariu deshidratat în apă conținînd 5 ml acid clorhidric concentrat și se diluează la volum într-un balon gradat de 1 l. Această soluție conține 1 000 μg bariu la 1 ml. Cînd este nevoie se prepară din aceasta o soluție care conține 100 μg Ba/ml prin diluare.

Coloană schimbătoare de ioni. Se confecționează o coloană schimbătoare de ioni într-un tub de sticlă borosilicatică, în care se realizează un strat de rășină cu lungimea de 18 cm și diametrul de 2 cm. În coloană se introduce rășină schimbătoare de ioni de tipul Slury Dowex 50×8, de 200—400 mesh, cu 300 ml de acid clorhidric și se transferă în coloană. Se eluează acidul clorhidric și se spală cu apă stratul de rășină pînă cînd eluatul nu mai dă reacție acidă.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de rocă adusă în stare de pulbere într-o capsulă de platină sau de PTFE, se umezește cu apă, se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat și 10 ml acid percloric 70%, se amestecă cu o baghetă de platină sau de PTFE și se lasă să stea pînă în ziua următoare. Se evaporă pînă la uscare. Se adaugă 10 ml de acid percloric 70% și se evaporă din nou pînă la uscare. Se adaugă 5 ml acid percloric 70% și se evaporă încă o dată pînă la uscare. Se adaugă 20 ml de apă și 5 ml acid clorhidric concentrat, apoi se încălzește pînă cînd există certitudinea că tot materialul solubil trece în soluție.

Se diluează soluția la circa 100 ml, cu apă, și se lasă să curgă prin coloana schimbătoare de ioni într-un ritm de circa 2,5 ml/min. Se eluează cu 300 ml de acid clorhidric 3 M care conține și 20% etanol. (Eluatul colectat conține fer, aluminiu, magneziu, calciu, potasiu și sodiu prezente în rocă, și poate fi folosit pentru determinarea acestor elemente. Stronțiul prezent va fi reținut parțial pe coloană.

Se eluează bariul din coloană cu 300 ml de acid clorhidric 3 M și se evaporă eluatul la volumul de circa 50 ml. Se transferă într-un vas gradat de 100 ml, se adaugă 10 ml soluție de clorură de potasiu și se diluează la volum cu apă.

Se prepară și o soluție reactivă martor, după același procedeu însă fără a dizolva în ea probă de rocă.

Se fixează spectrometrul de absorbție atomică la lungimea de undă de 553,5 nm, folosind un tub catodic cu bariu; se măsoară absorbția soluției aspirate într-o flacără de oxid de azot și acetilenă. Se măsoară, de asemenea, absorbția soluției reactive martor și a unui set de soluții etalon de bariu preparate prin diluări din soluția etalon de bază, conținînd 10 ml de soluție de clorură de potasiu și 100 pînă la 1 000 μg Ba la 100 ml.

Note

1. Eventualul reziduu trebuie recuperat, calcinat într-un mic creuzet de platină și topit cu puțin fondant constînd din cantități egale (în greu-

tate) de carbonat de sodiu și borax. Topitura se dezintegrează în apă, materialul insolubil se colectează, se spală pentru a elimina sărurile de sodiu și se dizolvă într-o cantitate minimă de acid clorhidric. Această soluție se poate adăuga apoi la soluția de bază înainte de a fi diluată la 100 ml, adică înainte de separarea cu schimbare de ioni.

2. Probele constituite din minerale foarte rezistente la descompunere cu acid fluorhidric și acid percloric se vor descompune prin topire cu 2,5 g de carbonat de sodiu și borax, după procedeul descris la nota 1. Soluția martor va fi preparată în mod similar.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ENGELHARDT W. V., *Chem. Erde* (1936) **10**, 187.
2. AHRENS L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1952) **2**, 168.
3. BENNETT W. H. and PICKUP R., *Colon. Geol. Min. Res.* (1952) **3**, 171.
4. INGAMELLS C. O., SUHR N. H., TAN F. C. and ANDERSON D. H., *Anal. Chim. Acta* (1971) **53**, 345.
5. BUSEV A. I. and KISELEVA L. V., *Vestnim Moskov. Univ. Ser. Mat., Mekd., Astron., Fiz. i. Khim.* (1957) **12**, 227.
6. WILSON A. D., unpublished work.
7. DEAN J. A., BURGER J. C., RAINS T. C. and ZITTEL H.E., *Analyt. Chem.* (1961) **33**, 1722.
8. AMOS M. D. and WILLIS J. B., *Spectrochim. Acta* (1966) **22**, 1325.

12. BERILIU

OCURENȚĂ

Deşi beriliul este, prin excelență, un element constituent rar și dispers al rocilor și mineralelor silicatice, el poate să apară, totuși, în concentrații considerabile îndeosebi în stadiile tîrzii de punere în loc a granitelor și de formare a pegmatitelor. În aceste stadii poate să se producă cristalizarea unor minerale silicatice cu conținut ridicat de beriliu și la formarea de minerale de beriliu individuale. Solodov [1] menționează ca exemple de minerale bogate în beriliu albitul cu 56 ppm Be, muscovitul cu 46 ppm Be și microclinul cu 8—9 ppm Be.

Gradul de concentrare a beriliului în rocile formate în stadiile tîrzii concordă cu observația lui Beus [2] că conținutul de beriliu al rocilor granitice descrește proporțional cu adîncimea. În stadiile foarte tîrzii, granitele pot să conțină cantități apreciabile de beriliu. De exemplu Dawson [3] a menționat conținuturi de 23 pînă la 212 ppm Be (media 84) în 13 eșantioane de granite de la Foxadale din Insula Man, iar Machacek et al. [14] au menționat eșantioane de granit conținînd pînă la 34 ppm Be. Majoritatea rocilor silicatice, conțin, însă, doar foarte mici cantități de beriliu, de la sub 1 ppm în roci bazice pînă la 5 ppm în granite și 7 ppm în sienite. Există opinii [8—10] că rocile subsaturate în alcalii pot conține cantități mai mari de beriliu (pînă la circa 20 ppm).

Cel mai răspîndit mineral de beriliu este *berilul*. Cristale foarte mari de beril au fost găsite în cîteva țări. Varietățile transparente (foarte rare) sînt valorificate cu pietre prețioase. Alte minerale care conțin beriliu ca un component important sînt bromelitul (un oxid), crisoberilul și taafeitul (berilați), un antimonat și un carbonat (mai rari) și o varietate de silicați, unii dintre ei nefiind definiți complet [11]. Analiza multor dintre aceste minerale a ridicat la început probleme, datorită dificultăților de a identifica beriliul în prezența aluminiului și de a fi separat cantitativ de acesta. Compoziția beriliului este exprimată de obicei prin formula $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, ceea ce revine la 14% BeO sau aproape 8% Be. Specimene (eșantioane) mineralogice prelevate manual conțin 12—14% BeO, iar minereurile concentrate conțin 10—12%. Multe pegmatite cu beril conțin, de asemenea, o diversitate de minerale de litiu, în special

spodumen, ambligonit, zinnwaldit și lepidolit. Așa se explică de ce beriliul este semnalat ca o impuritate frecventă în concentratele de litiu ale acestor minerale.

TOXICITATEA BERILIULUI

Deși berilul, cel mai concentrat minereu de beriliu, a fost considerat mult timp ca inert și netoxic, trebuie să se ia întotdeauna măsuri corespunzătoare de protecție cînd se prepară și se manipulează orice soluție sau reziduu de beriliu. Nu există încă un tratament pentru afecțiunea pulmonară denumită „beriloză", or chiar o scurtă expunere la cantități mici de praf de beriliu s-a dovedit a fi nefastă. Trebuie să se ia măsuri de precauție ca soluțiile ce conțin beriliu să nu vină în contact cu pielea, deoarece orice depunere pe o rană deschisă poate să dea naștere la o iritație nevindecabilă sau la o formă de dermatoză care nu poate fi tratată decît de medic.

Înainte de a mînui mineruri de beriliu sau de a prepara soluții standard de beriliu, analistul trebuie să cunoască bine gradul de periculozitate și măsurile de precauție care trebuie să se ia în laboratoarele în care intră probe de roci conținînd beriliu.

CONSIDERAȚII ASUPRA DETERMINĂRII BERILIULUI

Există puține informații privind precizia, acuratețea și metodele specifice de determinare a beriliului. O lungă perioadă de timp, determinarea acestui element se baza pe precipitare ca hidroxid — $BeOH_2$, urmată de calcinare, pentru a fi adus la forma de oxid. Acest procedeu implică o separare îngrijită a beriliului atît de anionii cît și de cationii care ar putea deranja determinarea lui. Dificultățile de a efectua aceste separări avînd certitudinea că ele nu antrenează nici o pierdere de beriliu au fost discutate de Hillebrand și Lundell [12].

Beriliul poate să fie precipitat sub formă de fosfat de amoniu — $Be(NH_4)PO_4$ la un *p*H de 5,2 [13] și apoi calcinat pentru a fi adus la starea de pirofosfat, stare în care poate să fie cîntărit printr-un procedeu similar cu acela folosit pentru magneziu. Această metodă, deși a fost supusă la unele critici, este prezentată în detaliu mai jos, în schema folosită la National Chemical Laboratory din Marea Britanie [14]. Pentru precipitarea beriliului s-a folosit ca reactiv acetoanilida [15]; s-a obținut un complex de forma 2 : 1 conținînd 2,49% metal. Acest complex se poate

usca la 100° și poate fi cîntărit direct. Perturbarea pe care o produc ferul și aluminiul poate să fie eliminată prin precipitarea complexului la un pH=8, în prezența EDTA.

Pentru determinarea fotometrică a beriliului au fost propuse mai multe procedee. Dintre reactivii folosiți, în general, în aceste procedee se menționează *p*-nitrobenzenazo-resorcinol [16], acetilacetona [17] și berilonul II [18]. Dintre reactivii recomandați ulterior se menționează berilonul III [19], cromazurolul S și negrul F intens de sulfoniu [21]. Pe scară largă se folosesc metode fluorimetrice cu morin [22—25].

În cele ce urmează se prezintă în detaliu procedeul bazat pe berilon II pentru minereuri de beril și silicați bogați în beriliu și procedeul bazat pe folosirea morinului pentru roci silicatice normale conținînd cîteva ppm Be.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ CA FOSFAT

Inițial precipitarea beriliului sub formă de fosfat de amoniu a fost criticată [12] pe considerentul că precipitatul nu are compoziția ideală indicată de formula $Be(NH_4)PO_4$. De mulți ani, însă, se obțin rezultate acceptabile prin acest procedeu, care a devenit metoda gravimetrică preferată pentru determinarea beriliului la National Chemical Laboratory din Anglia [14]. Avantajele invocate sînt factorul favorabil de conversie ($Be_2P_2O_7 : BeO = 1 : 0{,}2606$) și absența interferenței în determinare a fosfatului, care este prezent în multe minerale de beriliu.

În condiții normale, precipitatul fosfatic este granular și cînd această condiție este realizată tendința de a oclude impurități se reduce. Airoldi [26], care a revizuit metoda, recomandă să se folosească sarea disodică a EDTA, ceea ce s-a dovedit a fi neindicat [14], din cauză că precipitatul final poate fi contaminat cu sodiu, dînd reziduului de pirofosfat un aspect sticlos și făcînd ca el să adere la capsula de platină folosită pentru calcinare.

Reactivi: *Fluorură de potasiu anhidră*

Acid etilendiamintetraacetic (nu sare dublă de sodiu). Se dizolvă 10 g de reactiv solid în 100 ml apă, adăugînd amoniac concentrat, picătură cu picătură.

Soluție de fosfat acid de diamoniu. Se dizolvă 20 g de reactiv în 100 ml apă.

Soluție de acetat de amoniu saturată.

Soluție de acetat de amoniu de spălare. Se dizolvă 2 g de acetat de amoniu în apă, se adaugă 3 ml acid acetic glacial și se diluează pînă la 1 l cu apă. Se folosește un pH-metru pentru potrivirea pH-ului soluției la 5,2 prin adăugare de amoniac.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g (v. nota 1) de minereu de beriliu fin măcinat (nota 2), într-un creuzet de platină, și se topește cu 3 g de fluorură de potasiu anhidră. Se lasă creuzetul să se răcească, se adaugă 5 ml de acid sulfuric concentrat și se evaporă lent pînă se degajă intens vapori de acid sulfuric. Se lasă să se răcească, se pune creuzetul în poziție culcat într-un pahar de laborator de 250 ml, și se diluează topitura prin încălzire pe o baie de abur cu 50—75 ml apă. Se clătește creuzetul și se dă la o parte. În acest stadiu trebuie să se obțină o soluție completă (v. nota 3). Folosind un *p*H-metru se aduce *p*H-ul soluției la valoarea 2, prin adăugare de amoniac concentrat picătură cu picătură. Apoi se adaugă 15 ml de soluție EDTA și se fierbe 2—3 minute pentru ca cromul eventual prezent să fie complexat de EDTA. Se lasă să se răcească, se adaugă 5 ml soluție de fosfat de amoniu și, folosind din nou pH-metrul, se aduce *p*H-ul la 5,2, prin adăugare de soluție saturată de acetat de amoniu. Se fierbe timp de 2 minute.

Se așază paharul pe o baie de abur numai pînă cînd precipitatul alb a devenit granular și s-a depus. Se răcește la temperatura camerei, se lasă să stea timp de 1 oră, apoi se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate fină. Se spală precipitatul cu o cantitate care poate să ajungă la circa 100 ml soluție de acetat de amoniu pentru spălare, păstrînd filtratul și soluția de spălare (v. nota 4). Se dizolvă precipitatul în circa 100 ml de acid clorhidric 4 N fierbinte, se adaugă 7,5 ml soluție EDTA, se aduce *p*H-ul soluției la 2 prin adăugarea de amoniac picătură cu picătură, și se fierbe. Se răcește soluția, se adaugă 1 ml de soluție de fosfat de amoniu și din nou se aduce *p*H-ul la valoarea de 5,2, prin adăugarea de soluție saturată de acetat de amoniu. Se fierbe timp de 2 minute și se lasă timp de 2 ore pe o baie de abur. Apoi se lasă precipitatul să se depună timp de 4 ore sau, preferabil, peste noapte.

Se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate fină și se spală cu soluție de spălare de acetat de amoniu, ca și înainte. Se transferă hîrtia și precipitatul într-un creuzet cîntărit de platină, se usucă și se carbonizează hîrtia cu o lampă de încălzire cu unde infraroșii și se calcinează în condiții oxidante într-un cuptor cu muflă fixat la temperatura de 1 000°. Se lasă să se răcească și produsul rezultat se cîntărește, ca $Be_2P_2O_7$ cu un conținut de 26,06% BeO sau 9,395% Be.

Note

1. Dacă proba analizată conține mai puțin de 5% BeO, atunci se folosește o porție de 1 g și se topește cu 6 g de fluorură de potasiu.

2. Atacul prin topire cu fluorură alcalină nu este complet decît atunci cînd materialul de probă este sub formă de pulbere fină (se recomandă ca acesta să treacă prin sita de 200 mesh).

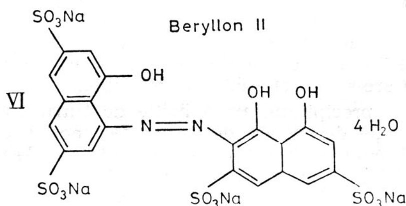
3. Mineralele care nu sînt atacate se pot filtra în acest stadiu.

4. Filtratele nu sînt niciodată complet lipsite de beriliu. De obicei conținuturile acestora pot să fie ignorate, dar dacă este necesar, beriliul din ele poate să fie determinat pe cale fotometrică, după distrugerea materiei organice, în modul următor: Se combină filtratul cu lichidul de

spălare şi se diluează pînă la 250 ml cu apă. Se pipetează 50 ml într-un balon Kjeldahl, se adaugă 1 ml de acid sulfuric concentrat, 25 ml acid azotic fumans şi se fierbe pînă rămîne un volum redus. Se răceşte, se adaugă 10 ml acid azotic fumans şi 30 ml acid clorhidric concentrat, apoi se fierbe pînă cînd se degajă vapori de acid sulfuric. Se răceşte şi se diluează cu apă pînă la 50 ml într-un balon cotat. Se transformă o alicotă din această soluţie într-un balon de 50 ml şi se determină beriliul cu berilon II, aşa cum se arată mai jos.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU BERILON II

Berilonul II este denumirea uzuală pentru sarea tetrasodică a acidului 8-hidroxinaftalenă-3 : 6-acid disulfonic-1-azo-2′-naftalenă-1′ : 8′-dihidroxi-3′-6′ disulfonic (v. fig. VI). Reactivul are culoarea violet intens în soluţie alcalină, în timp ce complexul de beriliu este albastru. Această diferenţă de culoare a fost folosită de Karanovich [18] ca punct de plecare pentru determinarea beriliului. Acest cercetător menţionează că în



determinare interferă numai cromul, molibdenul, platina, thoriul şi elementele rare [14] şi acestea numai cînd se află în proporţie de 500 : 1. De notat că în condiţii normale aceste elemente nu sînt prezente în această cantitate în minereurile de beriliu, concentrate sau minerale, astfel că nu este necesară o separare chimică.

În scopul creşterii selectivităţii reactivului, Karanovich a adăugat EDTA pentru a complexa alte metale şi acid ascorbic pentru a reduce ferul feric la starea bivalentă care nu deranjează determinarea. Dacă are loc o interferenţă a ferului cînd acesta se află în cantităţi mari, poate apărea necesitatea de a înlocui EDTA cu *N* : *N*-di-2-hidroxietil glicină („Nervanaid F"), cu care se obţine o soluţie limpede incoloră cu ferul feric în soluţie puternic alcalină. Un alt procedeu care se poate aplica în cazul în care proba conţine mult fer este de a separa beriliul printr-o precipitare prealabilă ca fosfat, folosind titan ca agent purtător.

Culoarea complexului beriliu-berilon II slăbeşte treptat din intensitate, astfel că măsurarea densităţii optice nu trebuie întîrziată. Este ideal ca proba şi soluţiile standard să fie preparate împreună şi să se măsoare în acelaşi timp — de preferinţă după ce au fost lăsate să stea 15—30 mi-

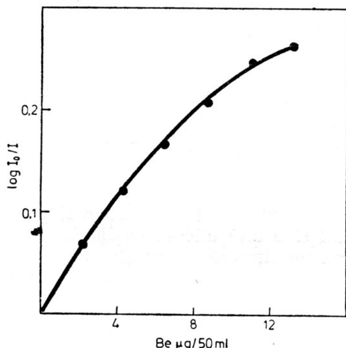


Fig. 17. Curba de etalonare pentru beriliu obţinută cu berilon II.

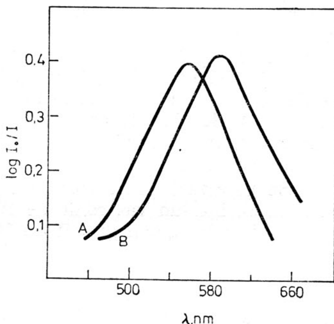


Fig. 18. Spectrul de absorbţie al berilonului II (*A* — concentraţie 0,001 în apă, *p*H=12—13) şi al complexului berillon II cu beriliu (*B*).

nute. Soluţiile complexului de beriliu nu ascultă de legea Beer-Lambert [27] (fig. 17). Precizia este foarte slabă cînd conţinutul de beriliu este sub circa 8 µg. Soluţiile reactive au o absorbţie apreciabilă la lungimea de undă folosită pentru complexul de beriliu [28] (fig. 18). De aceea, soluţiile reactive trebuie măsurate cu o atenţie mai mare.

Reactivi: *Fluorură de potasiu anhidră*

Soluţie de sare disodică de EDTA. Se dizolvă 5 g reactiv în 100 ml apă

Soluţie de acid ascorbic. Se dizolvă 0,75 g în 100 ml de apă. Se prepară proaspăt la cîteva zile.

Soluţie reactivă de berilon II. Se dizolvă 0,1 g de reactiv solid în 100 ml apă. (De notat că reactivul solid furnizat de unii producători s-a dovedit a fi insuficient de pur pentru această determinare.)

Soluţie standard de beriliu de bază. Se dizolvă suficient sulfat de beriliu — $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ în acid sulfuric 2 N, rezultînd o soluţie ce conţine circa 1 mg Be/ml. Se etalonează prin precipitare ca fosfat, aşa cum s-a arătat anterior, apoi se diluează, înainte de utilizare, pentru a obţine o soluţie conţinînd 4 µg Be/ml în 0,5 g acid sulfuric N.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,1—0,2 g pulbere de minereu de beriliu sau rocă silicatică cu conținut de beriliu într-un creuzet de platină, se adaugă 2—3 g fluorură de potasiu și se topesc pe un arzător pînă cînd se obține o topitură omogenă. Se lasă să se răcească și se adaugă 4—6 ml acid sulfuric concentrat. Se transferă creuzetul pe o plită sub o lampă de încălzit cu unde infraroșii, se încălzește lent pînă cînd se elimină tot acidul fluorhidric, apoi încălzirea se intensifică pentru a se evapora acidul sulfuric, iar în final se continuă încălzirea pe un arzător, pînă cînd fundul creuzetului capătă culoarea roșie. Se lasă să se răcească apoi se introduce creuzetul culcat într-un pahar de laborator de 250 ml, conținînd 50—60 ml apă, și se fierbe pe plită pînă la dizolvarea completă (v. nota 1). Se clătește creuzetul și se dă la o parte. Se răcește soluția, se transferă într-un balon gradat de 100 ml, se aduce la semn cu apă și se amestecă bine.

Se pipetează din această soluție o alicotă de 10 ml sau mai puțin (v. nota 2), într-un vas conic de 100 ml și o altă alicotă egală cu prima se pune într-un balon gradat de 50 ml. Se titrează conținutul din vasul conic cu soluție de hidroxid de sodiu N, folosind ca indicator fenolftaleină și se înregistrează titrul. Apoi se adaugă în balonul gradat 2 ml de soluție de acid ascorbic, se pune dopul și se agită pentru a se amesteca bine. Se adaugă 5 ml soluție disodică de EDTA și se agită din nou pentru amestecare. Apoi se adaugă soluție de hidroxid de sodiu, echivalentă în volum cu titrul, plus volumul necesar pentru neutralizarea acidului sulfuric prezent în soluția standard de beriliu eventual adăugată (nota 2), precum și un exces de 5 ml. Se pune dopul și se agită din nou pentru a se amesteca bine.

Se diluează cu apă conținutul din balonul gradat pînă la volumul de 45 ml (se marchează pe balon acest nivel), se adaugă 5 ml de soluție reactivă de berilon II, se diluează la volum și se amestecă bine. Se lasă această soluție să stea 15 minute, apoi se măsoară densitatea optică în cuve de 1 cm prin comparație cu soluția de bază (v. nota 3), folosind un spectrofotometru fixat la lungimea de undă de 630 nm. Se trasează o curbă care să exprime relația dintre densitatea optică a soluțiilor standard și concentrația de beriliu; de aici se calculează conținutul de beriliu din proba de analizat.

Note

1. Granulele minerale neatacate pot fi separate prin filtrare.

2. Această alicotă poate să conțină 8—16 μg Be. S-a constatat că precizia determinării este foarte redusă dacă cantitatea de soluție pipetată este mai mică de 8 μg. Dacă alicota de 10 ml conține sub 10 μg Be, se adaugă 2 ml de soluție standard (etalon) de beriliu în balonul gradat. Această soluție standard este o soluție de acid sulfuric 0,5 N și, de aceea, va fi necesar să se determine volumul de soluție de hidroxid de sodiu N pentru a neutraliza alicota de 2 ml.

3. Se prepară, de asemenea, o soluție reactivă de bază, punînd 10 ml apă distilată într-un alt balon gradat de 50 ml, adăugînd acid ascorbic

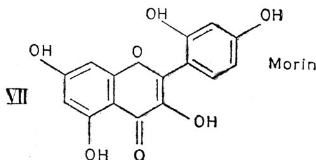
și alți reactivi, așa cum s-a arătat mai înainte. Soluțiile standard se obțin transferînd 2, 3, și 4 ml de soluție standard de beriliu în baloane gradate de 50 ml și urmînd procedeul prezentat anterior. În fiecare caz trebuie inclus și volumul de soluție de hidroxid de sodiu necesar pentru a neutraliza acidul sulfuric adăugat.

Precipitarea ca fosfat cu colector de titaniu. Procedeul a fost descris de Ponomarev pentru determinarea beriliului din roci cu conținut scăzut (cîteva ppm). El implică descompunerea rocii prin evaporare cu acid fluorhidric, topirea reziduului cu fluorură acidă de potasiu și evaporarea cu acid sulfuric, obținîndu-se o topitură de sulfat. Această topitură se extrage cu apă care conține acid clorhidric și extractul se neutralizează cu amoniac. Se adaugă EDTA, apoi o soluție conținînd 25 mg TiO_2. Acest titaniu se precipită din soluție apoi ca fosfat, după ce aceasta a fost alcalinizată pînă la roșu de metil, colectînd orice urmă de beriliu prezent.

Precipitatul se dizolvă în soluție apoasă de hidroxid de sodiu, se evaporă pînă cînd rămîne un volum mic, apoi se ia o alicotă de lichid pentru determinarea fotometrică a beriliului, folosind berilon II, așa cum s-a arătat mai înainte.

DETERMINAREA FLUORIMETRICĂ CU MORIN

Morinul, descris ca *pentahidroxiflavon* (vezi fig. VII) este o substanță colorantă obținută din fistic. Recent s-a propus înlocuirea acesteia cu o substanță cristalizată de culoare neagră irizată, avînd în vedere că probele care se preferau se prezentau sub formă de pulbere de culoare galben închis. De notat că substanța fluorescentă neagră este săracă în



reactiv activ și conține impurități care maschează reacția de fluorescentă cu beriliu. Purificarea este dificilă dacă nu imposibilă. De aceea, ori de cîte ori este posibil, este de preferat să se folosească reactivul de culoare galben închis. Acesta este insolubil în apă, dar este solubil în alcool sau alcalii apoase. În soluții neutre sau acide, morinul reacționează cu unii ioni metalici, formînd produși care dau fluorescență de intensități diferite; Charlot [30] a alcătuit un tabel cu metale care reacționează, cuprinzînd și valorile sensibilității reacțiilor. În soluție alcalină numai beriliul dă o fluorescență puternică; fluorescențe mai slabe s-au observat la zinc, scandiu, unele elemente din grupa pămînturilor rare, zirconiu, thoriu, magne-

ziu și calciu. În aceste condiții reactivul însuși este și el slab fluorescent. Interferența unora dintre aceste elemente poate fi prevenită dacă în soluție se adaugă EDTA sau DTPA (acid dietilen-triaminpentaacetic) [24], deși acestea pot produce o ușoară descreștere a intensității fluorescenței complexului de beriliu. Această fluorescență variază liniar cu conținutul de beriliu din soluție dar se pierde încet după un timp. De aceea, măsurătorile trebuie să se facă într-o oră de la prepararea soluției, preferabil chiar în 30 minute. Sill și Willis [31] consideră că slăbirea fluorescenței s-ar datora oxidării morinului în contact cu aerul și afirmă că în absența aerului are loc o ușoară creștere a fluorescenței. Într-un articol ulterior [24], această instabilitate este pusă pe seama oxidării catalitice a reactivului de către urmele de cupru prezente în apa distilată și în reactivi.

Procedeele bazate pe utilizarea morinului se aplică, în general, pentru determinarea beriliului din rocile care au conținuturi reduse din acest metal. În aceste cazuri este important să se afle cît beriliu s-a pierdut în timpul pregătirii probei de rocă. Pentru aceasta, Sill și Willis [25] au adăugat un izotop activ al beriliului Be 7 în proba de rocă înainte de a fi descompusă și au determinat radioactivitatea soluției finale ca o măsură a beriliului recuperat. Deși această etapă nu este inclusă în procedeul descris în cele ce urmează, acest rafinament al determinării poate fi adăugat fără dificultate (v. nota 1).

Pentru separarea beriliului de alte elemente prezente în rocile silicatice, se va forma un complex cu acetilacetonă, care va fi extras în cloroform. Aluminiul se extrage în mod similar, cu excepția cazului în care acidul slab sau soluția neutră se fierb cu EDTA pentru a facilita formarea complexului Al-*EDTA*. Chiar și în acest caz, de obicei vor rămîne cîteva mg de aluminiu, care va fi extras cu beriliul.

Reactivi: *Fluorură de potasiu anhidră*

Acetilacetonă

Soluție de sare disodică de EDTA. Se dizolvă 10 g de sare disodică a acidului etilendiamintetraacetic în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție de EDTA pentru spălare. Se adaugă 10 ml de acid sulfuric 20 N și 10 ml de soluție de EDTA 10% în 400 ml de apă. Se aduce la starea alcalină, adică pînă la schimbarea în roșu a culorii indicatorului fenol, și se diluează la 500 ml cu apă.

Soluție de morin. Se dizolvă 50 mg de reactiv în 100 ml etanol. Pentru utilizare, se diluează de 10 ori cu apă.

Soluție de hidroxid de sodiu 8,2 M.

Soluție de sulfat de chinină 0,01%. Se dizolvă 50 mg de reactiv în 500 ml apă conținînd 10 ml de acid percloric 72%.

Soluție de trietanolamină. Se dizolvă 5 g de sare disodică a acidului etilendiamintetraacetic și 3 ml de trietanolamină în 95 ml de apă.

Soluție indicator de fenolftaleină 0,1% în apă.

Soluție tampon de piperidină. Se amestecă la un loc 10 g sulfat de hidrazină, 5 g de EDTA, 30 ml apă și 50 ml de piperidină redistilată, pînă cînd se obține o soluție omogenă. Se diluează pînă la 500 ml cu apă.

Soluție alcalină de stanină. Se dizolvă 1,5 g clorură stanoasă în 2 ml de apă. Se adaugă 25 ml apă rece, apoi se toarnă suspensia lăptoasă care rezultă într-o soluție rece de 2,4 g hidroxid de sodiu în 10 ml apă. Se transferă soluția într-un balon gradat de 50 ml, diluîndu-se la volum cu apă. Soluția este instabilă astfel că trebuie preparată de fiecare dată numai înainte de folosire.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g pulbere de probă de rocă într-o capsulă mică de platină, se înmoaie cu apă și se adaugă 1 ml de acid azotic concentrat și 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se agită ușor pentru a permite eliminarea dioxidului de carbon eliberat, apoi se evaporă încet, pînă la uscare, pe o baie de abur sau pe o plită. Cînd e aproape uscat reziduul, se topește cu o cantitate minimă de fluorură de potasiu anhidră. Se lasă să se răcească, se adaugă 1 ml de acid sulfuric concentrat și se evaporă din nou mai întîi pînă fumegă și apoi pînă cînd tot materialul solid s-a dizolvat și s-a obținut o topitură de pirosulfat.

Se lasă să se răcească, se dizolvă topitura în 40 ml de acid clorhidric 3N apoi se fierbe încet această soluție timp de 10 minute, pentru a se hidroliza pirofosfații formați în timpul topirii. Se lasă să se răcească încă o dată.

Pentru probele care conțin 1 ppm Be sau mai puțin, toată cantitatea de soluție trebuie folosită în stadiile următoare de analiză.

Pentru probele care conțin cantități mai mari de beriliu, se diluează această soluție la volum și se folosește o alicotă adecvată, diluată la 40 ml cu apă. La această soluție, care se ține într-un balon gradat sau într-un pahar de laborator, se adaugă 30 ml de soluție EDTA 10% (v. nota 2) și 3—4 picături de soluție indicator de fenolsulfonftaleină. Apoi se adaugă hidroxid de amoniu, picătură cu picătură, pînă cînd apare primul semn de roșu alcalin. Se decolorează această soluție adăugînd 1—2 picături de acid sulfuric diluat, ajungînd la un pH de aproximativ 6. Apoi se fierbe soluția timp de 5 minute, se răcește la temperatura camerei, după care se transferă într-o pîlnie de separare de 125 ml.

Se adaugă 10 picături (0,25 ml) de acetilacetonă la soluție se astupă și se agită puternic timp de 10 secunde. Se adaugă hidroxid de amoniu, picătură cu picătură, pînă cînd apare culoarea roșie a indicatorului, apoi se adaugă 10 ml de cloroform și se agită viguros timp de încă 2 minute. Se scurge stratul organic și se repetă extracția cu încă 3 picături de acetilacetonă și 10 ml de cloroform.

Se combină extractele organice într-o pîlnie de separare de 10 ml, curată, se astupă și se agită, timp de 1 min, cu 20 ml de soluție de EDTA. Se scurge stratul organic într-un pahar de laborator de 100 ml. Se adaugă 2 picături de acetilacetonă peste stratul organic din pîlnia de separare și se face extracția în încă 10 ml de cloroform. Se adaugă acest strat de

cloroform adițional la extractul din pahar. Apoi în pahar se adaugă 3 ml de acid percloric concentrat și 3 ml de acid azotic concentrat. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se încălzește lent pentru a se evapora cloroformul, avînd grijă să se evite clocotirea. Acetilacetona reacționează puternic cu acidul azotic; de aceea se va lăsa să se formeze precipitatul înainte de a se ridica temperatura pentru a nu se elimina acidul percloric. Soluția nu va fi lăsată să se evapore pînă la uscarea completă, pentru a nu se forma oxid de beriliu insolubil.

Se adaugă în pahar exact 3 ml de soluție de hidroxid de sodiu, 8,2 M și 3 picături de soluție de sulfat de chinină. Apoi se adaugă acid percloric concentrat, picătură cu picătură, pînă cînd apare o eflorescență albastră, după care soluția se examinează în lumină ultravioletă. După ce se adaugă în exces încă o picătură de acid percloric, paharul se agită prin răsucire pentru a dizolva hidroxidul de beriliu care se mai găsește pe pereții paharului. Se transferă nu mai mult de 17 ml de soluție într-un balon gradat de 25 ml (v. nota 3). De asemenea, se prepară o soluție martor, plecînd de la 5 ml apă și o soluție standard de beriliu conținînd 0,5 μg Be în 5 ml de apă, prin adăugarea a 3 ml soluție de hidroxid de sodiu și a 3 picături de soluție de sulfat de chinină, apoi neutralizînd cu acid percloric, așa cum s-a arătat anterior.

Se fac fluorescente soluția de probă de rocă, soluția reactivă martor și soluția standard de beriliu, în succesiune fără întîrziere, după cum urmează. La fiecare se adaugă 0,5 ml soluție de trietanolamină și hidroxid de sodiu N, picătură cu picătură, pentru a stinge fluorescența datorată chininei, apoi încă 2 picături. În continuare se adaugă 5 ml de soluție alcalină de stanină, clătind pereții balonului gradat cu puțină apă. Se amestecă soluția, se adaugă 5 ml soluție tampon de piperidină și se amestecă din nou. Se diluează soluția pînă, la cel mult 24 ml, se amestecă din nou, apoi se introduce 1 ml soluție de morin mai jos de suprafața soluției de probă, evitînd contactul cu aerul. Se diluează soluția exact la volum, se astupă balonul gradat, se amestecă bine și se lasă să stea într-o baie la temperatură constantă pentru cel puțin 5 minute înainte de a măsura fluorescența (v. nota 4).

Se măsoară intensitatea fluorescenței folosind fie un etalon permanent, cum este filtrul din sitclă de uraniu, descris de Sill și Willis [31], fie fluorescența unei soluții etalon de beriliu, pînă cînd se fixează scala de transmitanță

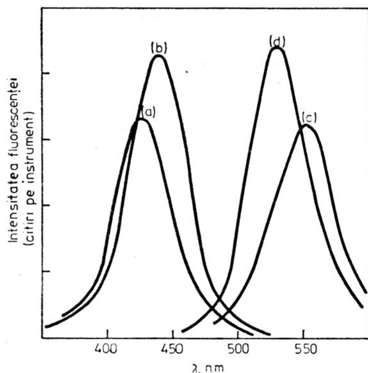


Fig. 19. Spectrele de excitație ale morinului (*a*) și ale complexului beriliu-morin (*b*) cu spectrele de fluorescență ale morinului (c) și ale complexului beriliu-morin (*d*).

a instrumentului. Lungimea de undă care se folosește depinde de tipul instrumentului și de posibilitatea de a alege filtrele. Dacă se poate folosi un spectrofluorimetru înregistrator, atunci radiația excitatoare va fi fixată la circa 445 nm, iar spectrul de fluorescență înregistrată în intervalul 500—550 nm. Dacă se dispune numai de un instrument de filtrare, atunci se vor alege filtre care să dea o bandă îngustă de excitare la circa 445 nm cu un bec de wolfram sau să izoleze radiația de la 436 nm a lămpii cu mercur. Pentru izolarea radiației de fluorescență trebuie să se folosească filtre cu o transmisie maximă la circa 525 nm. După cum se poate vedea din fig. 19 reactivul morin și complexul de beriliu au excitare respectiv fluorescență apreciabile la aceste lungimi de undă.

Note:

1. Dacă urmează să se folosească diluția izotopică, atunci volumul de trasori de beriliu care trebuie să se adauge la proba de rocă va da circa 2×10^4 impulsuri pe minut în soluția finală folosită pentru măsurarea fluorescenței. Pipeta folosită pentru a transfera soluția indicator în soluția de rocă trebuie să se folosească și pentru a transfera un volum identic de soluție indicator într-un vas separat care conține soluție reactivă de beriliu, pentru ca ulterior să se poată face comparația cu activitatea beriliului recuperat.

2. Cantitatea de EDTA adăugată trebuie să fie suficientă pentru a complexa pe toți ceilalți ioni metalici prezenți.

Dacă se produce o eventuală turbiditate la neutralizarea soluției, atunci aceasta se va acidiza, se va mai adăuga EDTA și se va repeta adăugarea de hidroxid de amoniu. Dacă în analiză a fost luată o alicotă de soluție de rocă, atunci poate fi posibil să se reducă volumul de EDTA necesar. Nu se vor adăuga însă mai puțin de 10 ml.

3. Lucrînd cu atenție, este posibil să se obțină o creștere a sensibilității prin folosirea unui balon gradat de 10 ml. În acest caz se va folosi o soluție tampon de piperidină mai concentrată.

4. Fluorescența soluțiilor de beriliu-morin depinde de temperatură, astfel că soluțiile martor, standard și de rocă trebuie aduse, toate, la aceeași temperatură, pe cît posibil mai apropiată de temperatura camerei. Dacă compartimentul din spectrofluorimetru în care se introduce proba poate să fie termostatat, atunci atît temperatura acestui compartiment cît și temperatura constantă din baie vor fi stabilite la temperatura camerei.

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Procedeul care se prezintă aici este aplicabil direct la majoritatea rocilor silicatice. În general este suficientă o probă în greutate de 100 mg, dar s-au folosit și porții de 250 mg pentru roci bazice cu conținut de

numai 0,02 ppm Be. Pentru descompunere se folosește un vas de presiune căptușit cu PTFE.

Reactivi: *Soluție de EDTA 0,3 M.* Se dizolvă 111,7 g de sare disodică a acidului etilendiamintetraacetic (EDTA) în apă cu suficient amoniac pentru a aduce *p*H-ul la valoarea 8. Se diluează la 1 litru.

Soluție indicator de bromfenol. Se dizolvă 0,125 g de reactiv solid și 0,1 g hidroxid de sodiu în 250 ml apă.

Soluție de acetilacetonă. Se adaugă 10 ml de acetilacetonă la 90 ml de xilen.

Soluție etalon de beriliu de bază. Se dizolvă 1,97 g sulfat de beriliu tetrahidrat în apă, se adaugă 2 ml acid clorhidric concentrat și se diluează la 100 ml cu apă. Din aceasta se prepară soluțiile pentru lucru, prin diluare, după caz. Această soluție conține 1 mg Be/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,1 pînă la 0,25 g din pulberea de rocă, într-un vas de presiune pentru descompunere, se adaugă 2 ml acid azotic concentrat și 4 ml acid fluorhidric concentrat. Se închide vasul și se încălzește la temperatura de 225° timp de 16 ore. Se lasă să se răcească, apoi se transferă conținutul într-o capsulă de platină și se evaporă pînă la uscare. Se răcește, se adaugă 5 ml de acid sulfuric 20 N și se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească încă o dată, se adaugă 4 ml acid clorhidric 3M și 7 ml soluție de EDTA, apoi se încălzește dacă este necesar pentru a se obține o soluție clară. Se transferă conținutul într-o pîlnie de separare de 50 ml.

Se adaugă soluție indicator de bromofenol, apoi soluție de amoniac 12 M, prin picurare, pînă cînd culoarea indicatorului rămîne constant albastră (v. nota 1) și 2 picături în exces. Se adaugă 10 ml soluție de acetilacetonă și se extrage berilul prin scuturare timp de 5 minute. Se înlătură stratul apos și se scoate beriliul din stratul organic prin scuturare cu 4 ml acid clorhidric 3 M timp de 10 minute. Se trece stratul apos într-un balon gradat de 5 ml și se diluează la volum cu acid clorhidric 3 M. Se transferă 10 μl din această soluție într-un cuptor de grafit conectat la un spectrometru de absorbție atomică. Se usucă proba la temperatura de 110° timp de 20 secunde se arde la 800° timp de 20 secunde și se atomizează la 2 700° timp de 6 secunde (v. nota 2).

Pentru determinare se folosesc un tub catodic, argon (gaz) pentru calcinare, iar absorbția se măsoară întrerupînd alimentarea cu argon la lungimea de undă de 234,9 nm. Etalonarea se face folosind părți alicote de soluție standard de beriliu pentru lucru, supus la procedee de extracție cu solvent.

Note

1. Pentru această reacție se recomandă un *p*H mai mare de 8.
2. Condițiile instrumentale exacte depind de indicațiile furnizorului. Este de notat totuși că au fost înregistrate pierderi de beriliu prin prăjiri la temperaturi de peste 800°.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SOLODOV N. A., *Geokhimiya* (1960) (8), 874.
2. BEUS A. A., *Geokhimiya* (1961) (5), 432.
3. DAWSON J., *Bull. Geol. Surv. Gt. Brit.* (1966) (25), 55.
4. MACHACEK J., SULCEK Z. and VACL J., *Sb. Geol. Ved. Technol. Geochem.* (1966) **7**, 33.
5. WARNER L. A., HOLSER W. T., WILMARTH V. R. and CAMERON E. N., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 318, 1959.
6. BEUS A. A., *Geokhimiya* (1956) (5), 75.
7. COATS R. R., BARNETT P. R. and CONKLIN N. M., *Econ. Geol.* (1962), **57**, 963.
8. SHAWE D. R. and BERNOLD S., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 501-B, p. 100, 1964.
9. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 207.
10. SHAWE D. R. and BERNOLD S., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1214-C, 1966.
11. BEUS A. A., *Geochemistry of Beryllium,* Freeman, London, 1966.
12. HILLEBRAND W. F. and LUNDELL G. E. F., *Applied Inorganic Analysis,* Wiley, New York, 2nd ed., 1953.
13. HURE J., KREMER M. and LEBERQUIER F., *Anal. Chim.. Acta* (1952) **7**, 57.
14. *The Determination of Beryllium,* National Chemical Laboratory, H.M.S.O., 1963.
15. DAS J. and BANERJEE S., *Zeit. Anal. Chem.* (1961) **184**, 110.
16. POLLOCK J. B., *Analyst* (1956) **81**, 45.
17. ADAM J. A., BOOTH E. and STRICKLAND J. D., *Anal. Chim. Acta* (1952) **6**, 462.
18. KARANOVICH G. G., *Zhur. Anal. Khim.* (1956) **11**, 417.
19. PAKALNS P. and FLYNN W. W., *Analyst* (1965) **90**, 300.
20. PAKALNS P., *Anal. Chim. Acta* (1964) **31**, 576.
21. CABRERA A. M. and WEST T. S., *Analyt. Chem.* (1963) **35**, 311.
22. SANDELL E. B., *Anal. Chim. Acta* (1949), **3**, 89.
23. MAY I. and GRIMALDI F. S., *Analyt. Chem.* (1961) **33**, 1251.
24. SILL C. W., WILLIS C. P. and FLYGARE J. K., *Analyt. Chem.* (1961) **33**, 1671.
25. SILL C. .W. and WILLIS C. P., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1962) **26**, 1209.
26. AIROLDI R. *Ann. Chim., Roma* (1951) **41**, 478.
27. BELYAVSKAYA T. A. and KOLOSOVA I. F., *Zhur. Anal. Khim.* (1964) **19**, 1162.
28. LUKIN A. M. and ZAVARIKHINA G. B., *Zhur. Anal. Khim.* (1956) **11**, 393.
29. PONOMAREV A. I., *Methods for the Chemical Analysis of Silicate and Carbonate Rocks,* Isdat Akad. Nauk U.S.S.R., 1961, p. 130.
30. CHARLOT C., *Anal. Chim. Acta* (1947) **1**, 233.
31. SILL C. W. and WILLIS C. P., *Analyt. Chem.* (1959) **31**, 598.
32. SIGHINOLFI G. P., *Atom. Absorp. Newsl.* (1972) **11**, 96.

13. BISMUT

OCURENȚĂ

Minerale specifice de bismut nu par să fie constituenți normali ai rocilor silicatice. Prezența mineralelor *bismutit* (un carbonat bazic) și *bismutinit* (Bi_2S_3) indică doar procese de mineralizare în aria respectivă. Conținutul de bismut al rocilor magmatice și altor roci și minerale silicatice este foarte mic, cu mult sub limita de detecție a majorității metodelor fotometrice și spectrografice. Pentru acești silicați s-au pus la punct o serie de metode noi, bazate pe activarea cu neutroni și pe diluția izotopică [1, 2, 6], care au făcut posibil să se determine conținuturi de bismut de ordinul celor determinate în unele roci standard conform normativelor USGS (tabelul 15).

Tabelul 15. **Conținuturile de bismut ale unor probe de rocă considerate ca etalon, în ppb**

Etalonul	Referința 1	Referința 2	Referința 3
AGV-1	44	56,4	55,5
BCR-1	35	46,7	49,6
DTS-1	5,9	4,8	5,1
G-1		46	51,9
G-2	63	37,6	51,0
GSP-1	33	36,8	36,7
PCC-1	13	8	5,7
W-1		43,5	51,6

Folosind o metodă de diluție izotopică substoichiometrică Greenland et al. [10] au raportat conținutul de bismut din 74 de roci din alcătuirea unui corp de dolerit tholeitic și două batolite calco-alcaline. Toate cele trei corpuri de roci au arătat o creștere a conținutului de bismut în magmele reziduale, funcție de diferențierea magmatică. Conținuturi de bismut, de asemenea mai mari decît în rocile gazdă, s-au determinat în apatit și sfen (minerale accesorii bogate în calciu); această asociație Bi-Ca nu pare să fie semnificativă pentru geochimia acestui element. O mare

parte din bismut poate să fie prezent ca incluziuni într-o fază minerală minoră, care, avînd în vedere caracterul calcofil al bismutului, poate să fie faza de cristalizare a sulfurilor. Abundența bismutului în crusta terestră a fost estimată la 50 ppb (părți per miliard), ceea ce concordă bine cu cifra de 60 ppb calculată de Marowschi și Wedepohl [11]. Unii autori au estimat și valori ceva mai ridicate; de exemplu Velikii a menționat conținuturi de la 25 ppb la 2,2 ppm în roci magmatice din Fergana de Sud (U.R.S.S.), iar Brooks et al. [5, 6] au comunicat valori cuprinse între 10 și 800 ppb.

Sînt descrise numeroase procedee de determinare a bismutului din roci silicatice și de alte compoziții, dar acestea sînt aplicabile, în primul rînd, la roci și minerale bogate în acest element. Între acestea se numără metode fotometrice bazate pe ditizonă după extracția iodurii de bismut în acetat izoamilic [1] și pe extracția sub formă de dietilditiocarbamat [2], o metodă de absorbție atomică implicînd extracția bismutului solubil în acid azotic și pulverizarea într-o flacără de aer-acetilenă [3], precum și o metodă polarografică ce se aplică după o extracție cu dietilditiocarbamat de dietilamoniu [4]. Nici una dintre aceste metode nu este suficient de sensibilă pentru determinarea bismutului din roci silicatice obișnuite. Heinrich [5] și Kane [6] au descris metode bazate pe spectroscopie de absorbție atomică fără flacără, aplicabile la determinări din roci silicatice.

Metoda care se prezintă aici a fost adoptată din articolul publicat de Kane.

Reactivi: *Soluție de clorhidrat de hidroxilamină.* Se dizolvă 1 g de reactiv solid în 100 ml de apă.

Soluție de iodură de potasiu. Se dizolvă 1 g iodură de potasiu și 1 g clorhidrat de hidroxilamină în 1 litru de apă.

Soluție de EDTA de bază. Se dizolvă 3,72 g de sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic în 100 ml apă.

Soluție de EDTA pentru lucru. Se diluează 1 ml din soluție de bază pînă la 1 l, cu apă, obținînd o soluție cu concentrația 10^{-5} M; soluția se prepară înainte de întrebuințare.

Soluție etalon de bismut. Se dizolvă 0,1 g bismut metalic în 5 ml acid azotic diluat (1+9) prin încălzire la temperatura de 100°C. Se răcește și se transferă într-un balon gradat de 100 ml. Această soluție conține 1 mg Bi/ml. Se prepară, cînd este necesar, prin diluare cu apă, soluții conținînd 100, 50 și 10 μg Bi/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,1 g pulbere de rocă sau de cenușă (nota 2) într-un pahar de PTFE. Se adaugă 3 ml de acid percloric concentrat și 10 ml de acid fluorhidric concentrat. Se prepară soluția de rocă, o soluție reactivă martor și o serie de soluții standard (etalon), cuprinse în intervalul de concentrații între 2 și 50 ng Bi/g, folosind aceleași cantități de acizi după următorul procedeu. Se dizolvă și se evaporă pînă la uscare la temperaturi de 115—120°. Se dizolvă reziduul

prin încălzire lentă cu 2 ml de acid percloric concentrat și 5 ml de apă. Se răcește și se trece într-o pîlnie de separare de 60 ml.

Se adaugă 1 ml soluție de clorhidrat de hidroxilamină, pentru a reduce ferul feric, apoi 5 ml de metilizobutilcetonă. Se adaugă 6 ml soluție de iodură de potasiu și se agită bine, prin scuturare, pentru a se separa fazele. Se lasă să se separe și se înlătură faza apoasă. Apoi se spală stratul organic cu 2,5 ml apă și 2,5 ml soluție de iodură de potasiu, scurgînd din nou stratul apos.

Se extrage bismutul din stratul organic de două ori prin scuturare cu cîte 1 ml soluție de EDTA 10^{-5} M. Se combină extractele apoase. Se trece o cantitate de 20 μl din această soluție în cuptorul de grafit al spectrofotometrului și se determină absorbția bismutului după instrucțiunile care însoțesc aparatul (v. nota 1).

Note:

1. Dacă roca conține mult carbon organic, se calcinează o anumită cantitate (cîntărită) într-un cuptor cu muflă, ridicînd temperatura de la 100 la 500°, timp de 3—4 ore. Se calcinează la 500° cel puțin 12 ore. Conținutul de cenușă al materialului se calculează după pierderea în greutate.

2. Pentru a construi grafice de calibrare se pot folosi măsurători ale vîrfului curbei, iar din acestea se calculează concentrația de bismut din materialul supus analizei.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SANTOLIQUIDO P. M. and EHMANN W. D., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1972) **36**, 897.
2. LAUL J. C., CASE D. R., SCHMIDT-BLEEK F. and LIPSCHUTZ M. E., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1970) **34**, 89.
3. GREENLAND L. P. and CAMPBELL E. Y., *Anal. Chim. Acta* (1972) **60**, 159.
4. VELIKII A. S., *Forma Nakh. Osob. Raspredel. Vismuta Gidroterm. Mestorozhd.* (1969) 52—72 (see C.A. (1970) **73**, 122520x).
5. BROOKS R. R., AHRENS L. H. and TAYLOR S. R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1960) **18**, 162.
6. BROOKS R. R. and AHRENS L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **23**, 100.
7. MOTTOLA H. A. and SANDELL E. B., *Anal. Chim. Acta* (1961) **25**, 520.
8. WARD F. N. and NAKAGAWA H. M., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 575-D (1967), 239.
9. RUSSEL H., *Zeit. Anal. Chem.* (1962) **189**, 256.

10. GREENLAND L. P. and CAMPBELL E. Y., *Geochem. Cosmochim Acta* (1973) **37**, 283.
11. MAROWSKY G. and WEDEPOHL K. H., *Geochim. Cosmochim Acta* (1971) **35,** 1255.
12. STANTON R. S. *Proc. Aust. Inst. Min. Metal* (1971) **240**, 113.
13. HEINRICHS H. Z., *Anal. Chem.* (1978) Feb.
14. KANE J. S. *Anal. Chem. Acta* (1978) **106**, 325.

14. BOR

OCURENȚĂ

Vinogradov [1] afirmă că rocile bazice conțin mai puțin bor decît rocile acide. Concluzia a fost susținută de Maurice [2] într-o amplă analiză a geochimiei borului. Însă conținuturile de bor ale rocilor silicatice se caracterizează printr-o variație neobișnuit de largă și eșantioanele cu conținuturi de bor cu mult peste media grupei respective de roci (tabelul 16) sînt, fără îndoială, rarități. Lyakhovich [3], de exemplu, citează pînă la 310 ppm bor într-o serie de specimene de granit, în timp ce Bawden [4] menționează pînă la 0,17% bor în șisturi argiloase și pînă la 0,12% în granite din Scoția.

Tabelul 16. **Conținuturile de bor ale rocilor magmatice**

Tipul de rocă	Conținut de B, în ppm
Granite, granitoide	15
Diorite, andezite	15
Bazalte, gabbrouri	5
Dunite	1

În roci acidice borul apare în special în mineralul numit *turmalină* și granitele bogate în bor conțin cantități importante din acest mineral, ușor de recunoscut. Turmalina conține circa 3% bor, 10—11% B_2O_3.

Există mai multe minerale rare în care borul este un constituent principal, dar în general în rocile silicatice majoritatea borului este prezent în minerale silicatice comune, cum sînt feldspații, piroxenii și amfibolii [2]. Datolitul — un borosilicat de calciu din roci bazice de tipul bazaltelor — conține circa 6% bor, 20—22% B_2O_3, ceea ce se poate considera ca limite superioară a concentrației de bor în mineralele silicatice. Limita inferioară pentru rocile și mineralele silicatice obișnuite este de sub 1 ppm.

Multe dintre datele mai vechi privitoare la ocurența borului sînt incerte datorită inexistenței unor metode precise și adecvate de analiză.

Caracteristicile nucleului borului, în particular secțiunea mare pentru absorbția neutronilor termici, au condus la interesul pentru determinarea conținuturilor mici de bor. Au fost reconsiderate și îmbunătățite metodele de separare mai vechi, care implică distilarea ca borat de metil, și au fost puse la punct noi metode, care au la bază pirohidroliza, extrac-

ția cu solvenți și schimbul de ioni. Au fost investigați mulți reactivi coloranți care să fie utilizați în determinarea fotometrică; rezultatul este că, exceptînd mineralele cu conținut ridicat de bor, interesul s-a deplasat către vechile procedee titrimetrice.

SEPARAREA BORULUI

Distilarea sub formă de borat de metil este cunoscută ca metodă clasică de separare a borului, însă informațiile furnizate de literatura de specialitate sînt contradictorii în ceea ce privește rezultatele. De exemplu, Strahm [5] face următoarele observații: „Deși distilarea boratului de metil este o metodă de separare aplicată pe scară largă, ea este greoaie și gradul de precizie în determinarea borului este redus. Faptul că mulți cercetători s-au orientat spre alte metode demonstrează că metoda este neadecvată și nepractică pentru uz general“. Mills [6] făcea următoarea remarcă: „Pentru probele de roci silicatice metoda cea mai adecvată este varianta semi-micro a metodei clasice de distilare a boratului de metil elaborată de Wherry — Chapen [7].

Dificultățile care pot să apară în această metodă se datoresc prezenței borului în aproape toate ustensilele de sticlă din laborator și chiar în aparatele de distilare care sînt confecționate din sticlă topită. O altă dificultate semnalată este necesitatea de a păstra condiții anhidre sau aproape anhidre în timpul esterificării și dezvoltării boratului.

Procedeele de separare prin schimbare de ioni sînt, în general, mai rapide decît metodele de distilare. Aceste metode sînt recomandate și pentru eliminarea cationilor care interferă cu borul. În plus, aceste procedee sînt mai simple decît distilarea atît în ceea ce privește aparatele necesare cît și metoda de lucru în sine. Rocile și mineralele silicatice sînt aduse în soluție prin topire alcalină, iar extractul apos se acidizează cu acid clorhidric. Trecînd această soluție printr-o coloană cu rășină schimbătoare de ioni se îndepărtează ferul și alți ioni perturbatori și se obține o soluție, care poate să fie folosită direct pentru determinarea borului, fie prin titrimetrie, fie prin spectrofotometrie. Într-o variantă ulterioară a acestui procedeu, Fleet [8] se dispensează de folosirea unei coloane și adaugă rășina direct în extractul acid de rocă topită. Acest procedeu va fi prezentat în detaliu în continuare.

Dintre alte procedee care se folosesc la separarea borului în silicați se menționează extracția în soluții organice (de exemplu un amestec de etanol și eter dietilic folosit de Glaze și Finn [9] și pirohidroliza. Această metodă a dat rezultate bune la recuperarea borului din sticlă [10]; Mills [6] arată că nu a putut să facă o separare cantitativă a borului din silicați prin aplicarea ei.

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ A BORULUI DIN TURMALINĂ

Unul dintre primele procedee de determinare a borului din roci şi minerale silicatice a fost titrarea acidului boric eliberat cu alcali etalonaţi, în prezenţa unui amestec de acid polihidroxilic şi manitol. Complexul acid boric — manitol acţionează ca un acid monobazic puternic. Combinat cu o separare prin schimb de ioni, acest procedeu poate fi simplu şi uşor de aplicat la analiza turmalinei şi a altor minerale silicatice care conţin bor, cum sînt oxinitul, datolitul, danburitul şi dumortieritul. Procedeul prezentat aici este adaptat după cel descris de Kramer [11].

Reactivi: *Hidroxid de sodiu,* soluţie 5 M şi soluţie standard 0,05 M.
Manitol
Răşină schimbătoare de ioni. De preferinţă răşină cationică puternic acidă, cum sînt *Amberlitul* IR 120(H) sau *Dowex* 50 W-X8 sub forma unui strat de 2 cm şi 25 cm lungime. Coloana poate să fie de sticlă borosilicatică (atacul sticlei este neglijabil) sau din tub de polipropilenă. Pentru a pregăti coloana în vederea folosirii sau regenerării ei pentru refolosire se spală stratul de răşină cu 100 ml acid clorhidric 6 N, apoi cu apă, pînă cînd eluatul nu mai conţine acid.

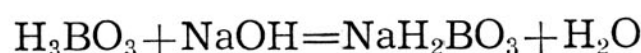
Mod de lucru. Se cîntăreşte o cantitate de 0,5 g turmalină fin măcinată sau de alt mineral de bor într-un creuzet mic de platină, se amestecă cu 3 g de carbonat de sodiu anhidru şi se topeşte deasupra unui bec Bunsen timp de 30 min. Se trece apoi creuzetul pe un bec Meker şi se continuă încălzirea încă 30 min. Se lasă topitura să se răcească, după ce ea se întinde pe pereţii creuzetului cum se procedează de obicei.

Se pune creuzetul culcat într-un pahar de laborator de 100 ml din polietilenă sau polipropilenă şi care conţine 20 ml apă; se adaugă acid clorhidric concentrat care să se scurgă pe pereţii paharului, pînă cînd se ajunge la un exces de 1 ml peste cantitatea necesară pentru a neutraliza carbonatul alcalin folosit pentru topire. Se încălzeşte soluţia şi se lasă să stea pînă cînd topitura se descompune complet şi tot materialul trece în soluţie. Se clătesc creuzetul de platină şi capacul şi se dau la o parte. În acest stadiu nu trebuie să mai rămînă nici un granul de mineral; singurul reziduu admisibil este constituit din fulgii de silice precipitaţi din soluţie. Se filtrează soluţia printr-o hîrtie de filtru de 9 cm cu porozitate mare, aşezată pe o pîlnie de polietilenă, într-un pahar de polietilenă, apoi se spală reziduul cu apă fierbinte pînă cînd se ajunge la un volum de circa 50 ml. Se dă reziduul la o parte.

Se adaugă hidroxid de sodiu 5 M, picătură cu picătură, pînă cînd se formează un precipitat care nu se dizolvă nici prin încălzire. Se toarnă peste acest precipitat cîteva picături de acid clorhidric şi se transferă soluţia în coloana schimbătoare de ioni, care în prealabil se spală cu apă. Se lasă eluatul să se colecteze într-un ritm dintre 30 şi 40 ml pe

minut într-un pahar de polipropilenă, apoi se spală rășina cu circa 200 ml apă. Se adaugă 0,5 ml de acid clorhidric concentrat și se fierbe soluția nu mai mult de 1 minut (v. nota 1), pentru a se elimina bioxidul de carbon, apoi se răcește soluția la temperatura camerei.

Folosind un agitator magnetic și un *p*H-metru, se adaugă hidroxid de sodiu mai întîi concentrat apoi diluat, picătură cu picătură, pînă cînd *p*H-ul soluției ajunge la 7. Apoi se adaugă 20 g de manitol solid și se titrează acidul boric cu soluție etalon M de hidroxid de sodiu, pînă cînd *p*H-ul a ajuns din nou la 7. Se scade din titru valoarea unui reactiv martor înainte de a calcula rezultatele. Reacția care se produce poate fi exprimată prin ecuația



$$H_3BO_3+NaOH=NaH_2BO_3+H_2O$$

astfel că 1 ml de soluție 0,05 M de hidroxid de sodiu este echivalent cu 1,741 mg de B_2O_3 (nota 2).

Note

1. Prelungirea fierberii soluțiilor de acid clorhidric va duce la o substanțială pierdere de bor [12].
2. Cînd borul se include în totalul componenților rocii sau mineralului, se obișnuiește ca rezultatele să se exprime în procente de oxid boric — B_2O_3. Cînd borul este un constituent prezent doar sub formă de urme rezultatele se exprimă în ppm.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ DIN ROCI SILICATICE

Dintre numeroși reactivi descriși pentru determinarea fotometrică a borului, se folosesc pe scară largă doar *curcumina, carminul* (acidul carminic) și *diantrimida* (1,1′-iminodiantrachinonă).

Curcumina, principalul colorant activ al plantei *Curcuma longa* (șofran de India) se folosește de mult timp pentru detectarea și determinarea conținuturilor reduse de bor. Inițial au existat dificultăți considerabile în obținerea unor rezultate cantitative repetabile. Ulterior Hayes și Metcalfe [13] au stabilit condițiile necesare pentru o determinare de încredere cu acest reactiv. Alonso și Sanchez [14] au descris aplicarea acestui procedeu de determinare după o prealabilă separare cu ajutorul rășinii schimbătoare de ioni Dowex 50 W-X8.

Folosirea *diantrimidei* la determinarea fotometrică a borului a fost examinată în detaliu de Danielsson [15]. Acest reactiv este mai sensibil decît carmina, dar mai puțin sensibil decît curcumina. Diantrimida permite o etalonare liniară în soluție de acid sulfuric concentrat. Reactivul ca atare are o bandă de absorbție cu valoarea maximă sub 400 nm,

evident diferită de aceea a complexului de bor, care are valoarea maximă la 620 nm. Viteza de reacție a borului cu diantrimidă este mult dependentă de temperatură. Valorile densității optice sînt, de asemenea, dependente de temperatură, deși acest efect este pus în legătură cu concentrația în acid.

Carmina, denumire dată unui material colorant natural, este un compus de calciu-aluminiu a acidului carminic, care este un derivat al antrachinonei. Atît carmina cît și acidul carminic reacționează cu borul în acid sulfuric concentrat, dînd complecși colorați în albastru, dar pentru că acidul carminic este delicvescent se preferă carmina [16]. În absența borului, culoarea acestui colorant este roșu deschis, iar în prezența borului aceasta se schimbă în albastru. Lungimea de undă a absorbției maxime variază de la 520 nm pentru reactiv la 585 nm pentru complexul de bor [17]. Legea Beer — Lambert este respectată deasupra intervalului de concentrație 0—10 ppm bor.

Caracteristicile culorii care se dezvoltă pot să difere cu marca de reactiv folosit [8]. Hatcher și Wilcox [17] notează că complexul colorat de bor poate să fie măsurat după 45 min și că după 4 ore nu arată modificări apreciabile. Fleet [8] susține că absorbția atinge un maxim după 40 min, după care scade. Procedeul descris de Fleet, care a folosit o rășină schimbătoare de ioni pentru a separa ionii care interferă cu borul, este prezentat în cele ce urmează.

Reactivi: *Soluție de manitol.* Se dizolvă 1 g de reactiv în 100 ml apă.

Soluție de carmină. Se dizolvă 50 mg de reactiv în 100 ml de acid sulfuric concentrat.

Acid clorhidric 0,6 N

Soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N

Soluție etalon de bor de bază. Se dizolvă în apă 0,5716 g acid boric recristalizat și se diluează la 1 l.
Această soluție conține 100 μg Br/ml.

Soluție etalon de bor de lucru. Se diluează cu apă alicote din soluția de bază, pentru a obține 3 noi soluții conținînd respectiv 5, 10 și 20 μg B/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,2 g de probă de rocă pulbere (cantitatea poate să fie mai mică dacă proba conține peste 200 ppm bor) într-un creuzet de platină și se adaugă 1,25 g carbonat de potasiu. Se amestecă și se topește deasupra unui bec Bunsen timp de 1 oră. Se lasă creuzetul să se răcească, înmuind topitura prin încălzire cu o mică cantitate de apă, apoi se transferă soluția și reziduul într-un pahar de laborator de 50 ml din polipropilenă, care acoperă paharul. Se adaugă 2 ml soluție manitol, 20 ml rășină schimbătoare de ioni și 2 ml de acid clorhidric 0,6 N. Se dezagregă eventualele aglomerate de reziduu, se amestecă cu rășina schimbătoare de ioni și se adaugă suficientă apă pentru a forma o pastă subțire. Se lasă să stea peste noapte.

Se colectează rășina schimbătoare de ioni și silicea precipitată pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate medie, se spală bine cu apă și

se dă la o parte. Se colectează filtratul și soluția rezultată de la spălare într-un pahar de polipropilenă de 400 ml, se adaugă 23 ml de soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N și se evaporă cu grijă, pînă la uscare, pe o baie de abur. Se lasă să se răcească și se adaugă cu pipeta 5 ml de acid clorhidric 0,6 N. Cînd reziduul s-a dizolvat se toarnă această soluție într-un tub de centrifugă și se centrifughează.

Se pipetează 2 ml din soluția centrifugată într-un pahar de polipropilenă de 50 ml, se adaugă 2 picături de acid clorhidric concentrat și, cu mare grijă, se adaugă 10 ml de acid sulfuric concentrat. Se lasă soluția să se răcească, apoi se adaugă 10 ml de soluție reactivă de carmină. Se răsucește paharul pentru a se omogeniza amestecul, apoi se lasă să stea timp de 40 minute. Se măsoară densitatea optică a soluției în cuve de 1 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 585 nm.

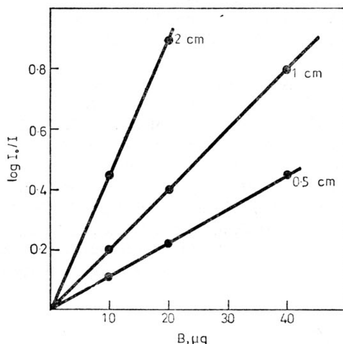


Fig. 20. Curbe de etalonare a borului obținute cu carmin, la lungimea de undă de 585 nm.

Pentru a obține soluția de referință, se pun 2 ml de apă într-un pahar de polipropilenă de 50 ml și se adaugă acid clorhidric concentrat, acid sulfuric și reactivul de carmină, procedînd ca și în cazul soluției de probă de rocă.

Se prepară și o soluție reactivă martor, din 1,25 g carbonat de potasiu topit, fără a dizolva proba de rocă, într-un creuzet separat, urmînd procedeul descris. O serie de 3 soluții folosite pentru etalonare, se obțin transferînd alicote de 2 ml din cele 3 soluții de lucru conținînd 10, 20 și 40 μg B, fiecare în pahar separat și procedînd așa cum s-a arătat mai înainte (fig. 20).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. VINOGRADOV A., *Geokhimiya* (1962) (7), 555.
2. MAURICE J., *Ann. Agron.* (1966) **17**, 367.
3. LYAKHOVICH V., *Geoghimiya* (1965) (1), 25.
4. BAWDEN M. G., *Proc. Ussher Soc.* (1965) **1**, **11**.

5. STRAHM R. D. in KOLTHOFF I. M. and ELVING P. J. *Treatise on Analytical Chemistry*, Interscience, New York, Part 2, Vol. 12, 169, 1965.
6. MILLS A. A., *Proc. Soc. Anal. Chem.* (1966) **3**, 160.
7. WHERRY E. T. and CHAPIN W. H., *J. Amer. Chem. Soc.* (1908) **30**, 1687.
8. FLEET M. E., *Analyt. Chem.* (1967) **39**, 253.
9. GLAZE F. W. and FINN A. N., *J. Res. Nat. Bur. Stds.* (1941) **A27**, 33.
10. WILLIAMS J. P., CAMPBELL, E. E. and MAGLIOCCA T. S., *Analyt. Chem.* (1959) **31**, 1560.
11. KRAMER H., *Analyt. Chem.* (1955) **27**, 144.
12. FELDMAN C.,*Analyt, Chem.* (1961) **33**, 1916.
13. HAYES M. R. and METCALFE J., *Analyst* (1962) **87**, 956.
14. ALONSO S. J. and SANCHEZ G. A., *An. Quim.* (1972) **68**, 335.
15. DANIELSSON L. *Talanta* (1959) **3**, 138.
16. DANIELSSON L., *Organic Reagents for Metals*, Hopkin & Williams Ltd., Chadwell Heath, Essex, Ed. JOHNSON W. C., Vol. 2, p. 32, 1964.
17. HATCHER J. T. and WILCOX L. V., *Analyt. Chem.* (1950) **22**, 567.

15. CADMIU

OCURENȚĂ

Conținutul de cadmiu al rocilor silicatice normale se situează sub limita de detecție prin metode spectrografice sau spectrofotometrice simple. Estimările în cele ce privește abundența cadmiului în crusta terestră diferă. S-au calculat valori de la 0,08 la 0,31 ppm [1—4], însă mai credibilă pare valoarea de 0,2 ppm. Conținutul de cadmiu al argilelor pare a fi de acest ordin, dar calcarele și gresiile au conținuturi mai reduse.

DETERMINAREA CADMIULUI DIN ROCI SILICATICE

Pentru a determina conținuturi de ordinul celor menționate este necesar să se folosească metode seensibile cum sînt activarea cu neutroni [3, 4] sau polarografia [5—7]. Cromatografia cu schimbare de ioni [1, 8] și extracția cu solvenți [5, 6] sînt procedee cu ajutorul cărora se pot face separarea preliminară și concentrarea preliminară. Metoda pe care o prezentăm mai jos, descrisă de Stanton et al. [6], folosește extracția cu ditizonă pentru concentrarea cadmiului și polarografia pentru a desăvîrși determinarea. O metodă similară a fost prezentată de Butler și Thomson [8]. Multe dintre polarografele mai vechi cu înregistrare cu peniță nu au sensibilitate suficientă la cadmiu pentru această determinare, astfel că se recomandă folosirea polarografelor cu raze catodice, cu unde rectangulare sau cu impulsuri.

Reactivi: *Tetraclorură de carbon* (de grad înalt de puritate).

Soluție tampon de citrat de sodiu. Se dizolvă 20 g citrat trisodic hidratat și 1 g de clorură de hidroxid de amoniu în 100 ml de apă și se adaugă amoniac pînă cînd soluția se alcalinizează la albastru de timol (v. nota 1).

Soluție de ditizonă. Se dizolvă 15 ml de ditizonă pură în 100 ml tetraclorură de carbon. Se păstrează în refrigerator și se prepară proaspătă săptămînal.

Acid clorhidric, soluție 0,2 N.

Hidrat de hidrazină, soluție. Se dizolvă 1,5 g de reactiv în 10 ml de apă.

Acid fosforic 2 M.

Soluție etalon de cadmiu de bază. Se dizolvă 0,102 g clorură de cadmiu ($CdCl_2 \cdot 2^1/_2H_2O$) în apă și se diluează pînă la 1 l. Această soluție conține 0,5 μg Cd/ml.

Soluție etalon de cadmiu pentru lucru. Se dizolvă 1 ml soluție de bază la 100 ml cu apă. Această soluție conține 0,5 μg Cd/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 1 g de pulbere de rocă silicatică într-un creuzet de platină, se adaugă 20 ml acid fluorhidrici concentrat și 3 ml de acid percloric, apoi se evaporă, în mod uzual, pentru fumegarea acidului percloric. Se pune creuzetul pe o plită și se evaporă pînă la uscare. Se înmoaie reziduul uscat cu 3 ml acid clorhidric menținut la fierbere constantă, se adaugă 10—15 ml apă și se continuă fierberea pînă la dizolvarea completă. Se răcește, se transferă într-o pîlnie de separare de 100—125 ml și se adaugă 25 ml de soluție tampon de citrat de sodiu.

Se extrag metalele care reacționează, folosind, pe rînd, porții de soluție de ditizonă, pînă cînd nu se mai produce nici o reacție, colectînd extractele de tetraclorură de carbon într-o altă pîlnie de separare. Înainte de a îndepărta faza apoasă i se controlează *pH*-ul; dacă este sub 8,9 se aduce la această valoare prin adăugarea de amoniac, apoi se repetă extracția cu încă 5 ml soluție de ditizonă. În cea de a doua pîlnie de separare se separă tetraclorura de carbon din faza apoasă care eventual a mai rămas și apoi stratul de substanță organică se transferă într-un pahar de 100 ml. Se clătește pîlnia de separare cu puțină tetraclorură de carbon, apoi se adaugă conținutul în pahar.

Se evaporă extractele combinate pînă la uscare, apoi se adaugă 2 ml acid sulfuric 20 N și 1 ml acid percloric concentrat. Se trece paharul pe o plită și se evaporă la uscare. Se dizolvă reziduul prin încălzire cu 1 ml (exact) de acid clorhidric 0,2 N, apoi se transferă într-o cupă polarografică. Se adaugă 0,2 ml soluție de hidrat de hidrazină și 0,2 ml acid fosforic 2 M. Se dezaerează soluția cu azot, în mod uzual, și se determină cadmiul prezent în ea prin reducere polarografică, măsurînd unda la —0,70 V.

Etalonarea. Se transferă în cuva polarografică 1 ml soluție de clorură de cadmiu conținînd 0,5 μg Cd. Se adaugă soluție de hidrazină și acid fosforic, apoi se continuă la fel ca și în cazul soluției de probă de rocă.

Note

1. În descrierea metodei, autorii [6] au în vedere și determinarea altor elemente: cobalt, cupru, plumb, nichel și zinc. Pentru aceste determinări este necesar ca din soluția etalon să se îndepărteze metalele grele înainte de a se întrebuința soluția. Aceasta se face prin extracție cu soluție de ditizonă.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BROOKS R. R. and AHRENS L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **23**, 100.
2. SANDELL E. B. and GOLDICH S. S., *J. Geol.* (1943) **51**, 99.
3. VINCENT E. A. and BILEFIELD, L. I., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1960) **19**, 63.
4. SCHMITT R. A., SMITH R. H. and OLEHY D. A., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1963) **27**, 1077.
5. CARMICHAEL I. and MCDONALD A., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **22**, 87.
6. STANTON, R. E., McDONALD A. and CARMICHAEL I., *Analyst* (1952) **87**, 134.
7. HUFFMAN C., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 450-E, p. 126, 1962.
8. BUTLER J. R. and THOMPSON A. J., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1967) **31**, 104.

16. CALCIU

OCURENȚĂ

Peridotitele și dunitele, primele roci care cristalizează din soluțiile magmatice, conțin cantități mici de calciu; la cristalizarea olivinei și enstatitului, acest element tinde să se concentreze în topituri remanente. În stadiile următoare ale diferențierii magmatice are loc cristalizarea piroxenilor monoclinici și a feldspaților bogați în calciu, minerale care dau naștere la roci cu mai mult calciu; diferențierea culminează cu separarea gravitațională a anortozitelor, care pot să conțină pînă la 20% CaO. Magma reziduală devine din ce în ce mai săracă în calciu, astfel că rocile care se formează în continuare conțin din ce în ce mai puțin calciu (fig. 21).

Minerale silicatice în care calciul este un constituent esențial sînt augitul și alți piroxeni din seria diopsid-hedenbergit, hornblenda și am-

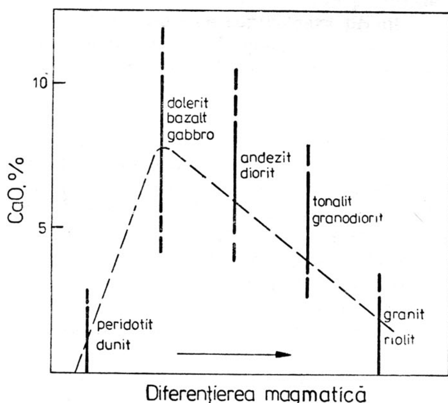


Fig. 21. Conținuturile de calciu ale rocilor silicatice.

fibolii din seria tremolit-actinolit, precum și feldspații anortoclazi și plagioclazi. Unii feldspatoizi, granați, epidoți și zeoliți conțin calciu în proporții de ordinul constituenților majori; sînt cazurile scapolitului, wolastonitului ($CaSiO_3$) și sfenului ($CaTiSiO_3$). Dintre mineralele carbonatice de calciu se menționează calcitul și aragonitul-$CaCO_3$, dolomitul-$CaMg(CO_3)_2$ și ankeritul. Dintre mineralele nesilicatice de calciu se menționează gipsul-$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, anhidritul-$CaSO_4$, fluorina-CaF_2, perovskitul-$CaTiO_3$, scheelitul-$CaWO_4$, unii arseniați, fosfați, vanadați și uranați, precum și unele evaporite — cloruri carbonați și borați.

DETERMINAREA CALCIULUI CA OXALAT

Procedeul gravimetric clasic. După eliminarea ferului, aluminiului și a altor elemente din grupa amoniului, calciul eventual prezent în filtrat poate fi precipitat ca oxalat, fiind însoțit de mici cantități de stronțiu care se găsesc în majoritatea rocilor silicatice. În procedeul clasic de determinare a calciului, primul precipitat de oxalat se redizolvă în acid clorhidric diluat apoi se reprecipită dintr-un volum mai mic de soluție. Prin aceasta se obține un precipitat aproape complet lipsit de magneziu și mangan [1], care poate să fie calcinat pînă la oxid într-un creuzet de platină (vezi Determinarea calciului, capitolul 4). După calcinare, oxidul de calciu tinde să crească în greutate, prin absorbție de apă și dioxid de carbon. Aceasta nu duce la o eroare importantă, însă modificarea poate să fie evitată prin calcinarea precipitatului numai pînă la 500°, ceea ce conduce la transformarea oxalatului în carbonat, care poate să fie cîntărit fără ca determinarea să fie afectată de erori.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ DIRECTĂ

În mod uzual, înainte de precipitarea calciului, se elimină ferul, aluminiul, titaniul și fosforul. Pe baza unor determinări pe care le-a efectuat, Meade [2] arată că nu este absolut necesar să se procedeze în acest fel și că oxalatul de calciu poate să fie precipitat cantitativ dintr-o soluție slab acidă conținînd acid citric sau un alt acid organic, în scopul de a preveni precipitarea elementelor din grupa amoniului.

Manganul este un element care deranjează determinarea; dificultăți apar și în cazul cînd roca supusă analizei este bogată în magneziu sau titaniu. Maynes [3] susține, însă, că manganul, magneziul, ferul, aluminiul și titaniul pot fi reținute în soluție dacă acidul citric este înlocuit cu 8-hidroxinolină-5-acid sulfonic.

Reactivi: *Soluție de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic.* Se dizolvă 10 g de reactiv în puțină apă amoniacală și se diluează la 200 ml cu apă.

Oxalat de amoniu.

Soluție de oxalat de amoniu pentru spălare. Se dizolvă 1 g de reactiv în 500 ml apă.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de probă de pulbere de rocă silicatică într-o capsulă de platină, se înmoaie cu apă și se adaugă 1 ml de acid azotic concentrat, 5 ml de acid percloric concentrat și 10 ml de acid fluorhildric concentrat. Se transferă capsula pe o plită și se evaporă, mai întîi pentru a se degaja acidul percloric, apoi pînă la uscare. Se lasă să se răcească, se clătesc cu apă pereții capsulei, se adaugă 4 ml acid clorhidric concentrat și 5 ml acid sulfuric 20 N și se încălzește pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se clătesc cu apă pereții capsulei și din nou se evaporă, de această dată pînă la fumegarea puternică a acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se adaugă apă și se dizolvă pe o baie de abur cînd tot materialul solubil trece în soluție.

Se transferă soluția prin clătire cu apă într-un pahar de 600 ml. Dacă rămîne ceva reziduu neatacat, se colectează pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu apă și se topește într-o capsulă de platină cu puțin carbonat de sodiu anhidru. Se dizolvă soluția în apă, se acidizează cu acid sulfuric, și se adaugă la soluția de rocă (v. nota 1). Se diluează la volumul de circa 200 ml.

Se adaugă 60 ml soluție de 8-hidroxichinolină-5-acid sulfonic (v. nota 2) și se încălzește pînă aproape de fierbere. Se adaugă picături de indicator roșu de metil (soluție), apoi amoniac concentrat, picătură cu picătură, pînă cînd se obține o soluție galbenă; la aceasta se adaugă încă 5 ml de amoniac concentrat. Se adaugă apoi 5 g de oxalat de amoniu solid și se agită pînă cînd se dizolvă pe o baie de abur pe care se încălzește timp de 2 ore. Se lasă să se răcească ușor, apoi folosind un *p*H-metru se aduce *p*H-ul la 6,0 adăugînd acid clorhidric diluat. Se lasă soluția să stea peste noapte.

Se colectează oxalatul de calciu precipitat pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală cu soluția de oxalat de amoniu pentru spălare, pînă cînd filtratul devine complet incolor. Se transferă hîrtia de filtru și precipitatul într-un creuzet de platină cîntărit, se încălzește pînă la uscare, apoi, în continuare, se calcinează, într-un cuptor electric cu muflă, programat pentru temperatura de 1000° și se cîntărește sub formă de oxid de calciu, sau se potrivește cuptorul pentru 500° și se cîntărește sub formă de carbonat de calciu.

Note

1. Din filtrare poate să rezulte un precipitat fin de sulfat de bariu, care se spală cu puțin acid sulfuric și se aruncă.

2. Pentru roci bazice (sau de altă natură) bogate în fer, aluminiu și magneziu, cantitatea de reactiv trebuie mărită la 120 ml.

3. Ca și în procedeul clasic, dacă în rocă este prezent ceva stronțiu, acesta va precipita în cea mai mare parte ca oxalat și va fi calculat drept calciu.

SEPARAREA STRONȚIULUI

Mai demult precipitalele de oxalat de calciu calcinate se foloseau pentru determinarea stronțiului, și se aplica apoi o corecție pentru a obține conținutul „adevărat" de calciu. De notat, însă, că niciuna dintre metodele chimice nu permit o perfectă separare și că valorile pentru calciu riscă să fie tot atît de eronate după corecție ca și înainte de a se aplica corecția.

Azotatul de sodiu este relativ insolubil, astfel că poate să fie colectat și cîntărit într-un creuzet de sticlă sinterizată sau de silice. Acest procedeu este înlocuit în prezent de metodele fotometrice și de absorbție atomică, care nu necesită o etapă de separare extensivă.

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ CU PERMANGANAT

După purificare, oxalatul de calciu poate fi dizolvat în acid sulfuric diluat, iar acidul oxalic eliberat poate fi titrat cu soluție etalon de permanganat de potasiu. Micile cantități de stronțiu prezente în roci și colectate în cea mai mare parte în precipitatul de oxalat vor fi, de asemenea, calculate împreună cu calciul.

Reactivi: *Soluție de oxalat de amoniu pentru spălare.* Se dizolvă 1 g de reactiv în 500 ml apă și se aduce la starea alcalină folosind indicator roșu de metil.

Soluție de permanganat de potasiu 0,1 N. Se pregătește prin titrare cu oxalat de sodiu sau oxid arsenios.

Mod de lucru. Se precipită calciul ca oxalat, așa cum s-a arătat în capitolul 4 (Determinarea calciului). Se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate fină și se spală cu o soluție adecvată, cum s-a arătat. Se dizolvă oxalatul de calciu de pe filtru cu puțin acid clorhidric diluat și se reprecipită oxalatul de calciu prin adăugarea a 0,2 g de oxalat de amoniu și apă amoniacală pînă cînd soluția devine alcalină, fără să se mai adauge 8-hidroxichinolină-5-acid sulfonic. Se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate fină și se spală de două ori cu soluție de oxalat de amoniu pentru spălare, apoi cu mici cantități de apă rece, pînă cînd filtratul este curățat de oxalat.

Se toarnă precipitatul (prin clătire) într-un pahar de laborator și se dizolvă prin încălzire cu 100 ml de acid sulfuric 3 N. Se filtrează soluția fierbinte prin hîrtie folosită anterior la colectarea oxalatului de calciu limpezit și se spală bine cu apă. Se încălzește soluția la 60—70° și se titrează cu soluție standard 0,1 N de permanganat de potasiu.

1 ml de permanganat de potasiu 0,1 N este echivalent cu 2,80 mg oxid de calciu, ceea ce conduce la titrarea a circa 36 ml la o porție de 1 g probă de rocă silicatică conținînd 10% CaO.

Astfel, pentru anortozite și roci similare conținînd cantități mai mari de calciu, se vor lua pentru determinare porții de probă de 0,5 g. Pentru roci carbonatice se vor folosi porții de 1 g rocă, iar soluția de rocă se diluează la volum într-un balon gradat de 250 ml. Din aceasta se poate lua apoi o alicotă de 50 ml pentru precipitarea calciului și titrarea ulterioară, așa cum s-a arătat mai înainte.

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ CU EDTA

Acidul etilendiamintetraacetic (EDTA) formează complecși cu majoritatea metalelor și nu poate să fie folosit pentru determinarea titrimetrică a calciului decît dacă se iau măsuri de precauție pentru a evita interferența de la ferul trivalent și de la alte metale bivalente. La analiza rocilor silicatice interferența este dată, în cea mai mare măsură, de fer, aluminiu, mangan și magneziu. Ferul și aluminiul pot să fie precipitate cu amoniac, dar din filtrat pot să fie recuperate întotdeauna urme de aluminiu. Cantități mici de calciu și magneziu sînt de regulă coprecipitate cu precipitatul de amoniu, dar acestea pot fi recuperate dintr-un filtrat ulterior, prin reprecipitare cu amoniac. Ferul și aluminiul pot să fie eliminate din soluția de rocă prin extracția de complecși cu 8-hidroxichinolină în cloroform, așa cum a arătat Cluley [5], care a efectuat analiza sticlei.

Interferența dată de fer și aluminiu se poate reduce considerabil prin adăugare de trietanolamină. Pentru a titra calciul în prezența magneziului trebuie să se folosească un *p*H peste valoarea 12; la acest *p*H magneziul este precipitat ca hidroxid și interferența sa se diminuează. Un astfel de procedeu este descris în capitolul Magneziu, unde se observă că determinarea titrimetrică este combinată cu calciu plus magneziu, cu scopul de a obține valori pentru ambele elemente.

Deși este adecvat pentru analize de rutină, procedeul dă anumite erori, așa cum au constatat și alți cercetători. Punctul final al determinării calciului este foarte dificil de stabilit, în special în prezența manganului sau ferului care afectează indicatorul chiar dacă se adaugă trietanolamină ca agent de complexare. Nu se pot tolera decît cantități foarte mici de săruri de amoniu, deoarece acestea împiedică precipitarea completă a magneziului, care este apoi titrat împreună cu calciul. În prezența magneziului nu se pot utiliza unii indicatori foarte indicați pentru soluții pure de calciu. În absența magneziului, de exemplu în cazul unor calcare și marne, s-au obținut puncte finale clare, ușor de identificat, folosind acidul alizarin negru SN (negru mordant 25, C.I. 21725)

[6, 7], metalftaleină (complexon de ftaleină) mascat cu verde B de naftol şi albastru de metiltimol. Un procedeu pentru această determinare este prezentat mai jos.

O altă cale de determinare atît a calciului cît şi a magneziului din roci silicatice se bazează pe separarea cu schimbători de ioni a acestora de toate celelalte elemente care deranjează şi pe separarea unul de celălalt. O dată făcută această separare, nu mai există nici o dificultate în determinarea calciului, putîndu-se folosi un *p*H ceva mai scăzut (10—10,5), folosind ca indicator negru T de ericrom, atît pentru calciu cît şi pentru magneziu. Acest procedeu, pus la punct de Abdulah şi Riley [10], necesită cîteva zile pentru a termina separarea, dar cea mai mare parte din acest timp poate să fie folosit pentru alte determinări. Procedeul este prezentat mai detaliat la pag. 294.

DETERMINAREA CALCIULUI DIN ROCI CARBONATICE (sărace în magneziu)

În acest procedeu eventualul calciu prezent în fracția insolubilă în acid se îndepărtează și se titrează numai calciul solubil, MgO poate fi tolerat pînă la 4%. Ferul, aluminiul și alte metale insolubile în acid nu sînt, de regulă, prezente în proporții mai mari decît ca urme, care pot să fie complexate prin adăugare de cianură de potasiu și trietanolamină.

Reactivi: *Soluție etalon de EDTA* 0,02 M. Se dizolvă 7,4 g de EDTA în 1 l de apă și se etalonează prin titrare cu soluție etalon de calciu.

Soluție de trietanolamină. Se dizolvă 6,4 g cianură de potasiu în 60 ml apă și se amestecă cu 40 ml de trietanolamină.

Soluție de clorhidrat de hidroxilamină. Se dizolvă 10 g de reactiv în 100 ml apă.

Soluție de hidroxid de sodiu. Se dizolvă 300 g de reactiv în apă și se diluează la 100 ml.

Indicator acid alizarin negru S.N. Se sfărîmă împreună 0,2 g reactiv cu 10 g clorură de sodiu.

Soluție de etalon de calciu. Se dizolvă 0,5 g de carbonat pur de calciu într-o cantitate cît mai mică de acid clorhidric diluat, se transferă într-un balon gradat de 500 ml și se diluează la volum cu apă.

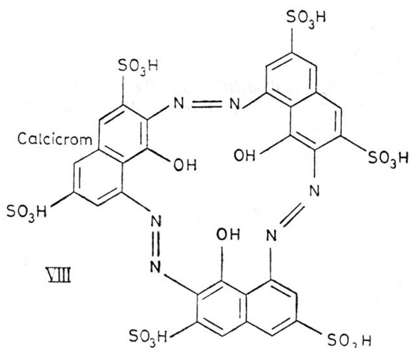
Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g de pulbere de rocă calcaroasă într-un pahar de 500 ml de formă „alungită" sau „conică" și se amestecă cu apă. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se adaugă acid percloric diluat, prelins pe pereții paharului, pînă cînd se dizolvă tot materialul solid, evitînd excesul de acid percloric. Se fierbe soluția pentru a se degaja dioxidul de carbon, apoi se lasă să se răcească și se diluează cu apă la volum într-un balon gradat de 50 ml. Dacă rămîne ceva reziduu, se colectează pe o hîrtie de filtru, se spală cu apă și se

transferă filtratul şi soluţia rezultată de la spălare într-un balon gradat de 500 ml înainte de a se dilua la volum cu apă.

Se pipetează 50 ml din această soluţie într-un flacon conic de 250 ml se adaugă 5 ml clorhidrat de hidroxilamină, urmat de 5 ml de soluţie de trietanolamină *(N.B!* se va folosi un cilindru gradat), 10 ml soluţie de hidroxid de sodiu şi o cantitate suficientă de indicator pentru a da soluţiei culoarea adecvată de roşu spre purpuriu. Se titrează cu soluţie standard de EDTA pînă cînd indicatorul devine albastru clar.

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ DIN ROCI SILICATICE

Se cunosc foarte puţini reactivi care dau reacţii colorate specifice sau selective pentru ionul de calciu. Unul dintre cel mai interesant dintre aceştia este *calcicromul,* considerat ca ciclo-tris-7 (1-azo-8-naftalenă-3 : 6-acid disulfonic (v. fig. VIII), şi folosit ca indicator pentru titrarea calciului cu EDTA [11]. Acest reactiv se foloseşte pentru determinarea fotometrică a calciului [12], dar nu există informaţii că a fost aplicat pentru determinarea acestui element din roci silicatice sau carbonatice, pro-



babil din cauza interferenţei din partea magneziului. Murexidul (purpurat de amoniu) şi glioxal bis (2-hidroxianil) au fost, de asemenea, recomandaţi ca reactivi pentru calciu, dar nici aceştia nu par să fi fost folosiţi la analiza rocilor. Leonard [13] a folosit, totuşi, glioxal bis (2-hidroxianil) pentru determinarea calciului din carbonat de magneziu, metoda lui părînd să poată fi adaptată pentru a fi utilizată la magnezite.

DETERMINAREA CALCIULUI PRIN FLAMFOTOMETRIE

Spectrul care se obține prin aspirarea sărurilor de calciu într-o flacără adecvată este relativ simplu, constînd dintr-o linie de rezonanță la 422,7 nm și sisteme benzi cu maxime la lungimi de undă de 544, 606 și 662 nm. O altă emisie se produce aproape de infraroșu și un dublet la 393/397 nm; acesta se datorează ionilor de calciu prezenți în flacără de temperatură ridicată. Sodiul deranjează determinarea calciului prin aceea că contribuie la emisia de fond la lungimea de undă a liniei de rezonanță, dar acest inconvenient poate să fie depășit prin folosirea unui aparat înregistrator și construirea curbei de emisie de la circa 410 la 440 nm.

La concentrații ridicate, elementele alcaline interferă și ele, reducînd emisia calciului, acest efect fiind mai intens în prezența ferului, aluminiului, sulfatului și fosfatului. Aceste elemente formează compuși cu calciul, în special în flacără de temperaturi joase. Interferența acestora poate să fie prevenită total, dacă se separă calciul prin precipitare ca oxalat, așa cum se face în procedeul clasic. Întrucît această necesită o dublă precipitare a elementelor din grupa amoniului, metoda necesită un timp îndelungat și este greoaie. Un alt procedeu, mai rapid, este de a adăuga un exces din fiecare element care interferă, atît la soluția de rocă cît și în soluțiile tampon de calciu.

DETERMINAREA CALCIULUI PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Ca și la fotometria cu emisie de flacără, și la aplicarea acestei metode apare interferența aluminiului, ferului și altor elemente, care formează compuși cu calciul în flacără. Această interferență este însă cu mult mai redusă decît cea care se produce în fotometria cu emisie de flacără și poate fi încă diminuată dacă se folosește o flacără de temperatură ridicată (aer-acetilenică). Dacă se procedează astfel, singura interferență însemnată care intervine la determinarea din roci silicatice este din partea aluminiului. Pentru a contracara interferența acestuia în soluție se adaugă stronțiu sau lantaniu, care servesc ca agenți de separare. Așa se procedează și la determinarea magneziului din roci silicatice, astfel că aceeași soluție de rocă poate să fie preparată pentru ambele determinări, așa cum se arată în cap. Magneziu (Determinarea Ca și Mg prin spectroscopia de absorbție atomică).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. JEFFERY P. G. and WILSON A. D., *Analyst* (1959) **84**, 663.
2. MEADE R. K., *Chem. Eng.* (1895) **1**, 21.
3. MAYNES A. D., *Anal. Chim. Acta* (1965) **32**, 288.
4. RAWSON S. G., *J. Soc. Chem. Ind.* (1897) **16**, 113.
5. CLULEY H. J., *Analyst* (1954) **79**, 567.
6. BELCHER R., CLOSE R. A. and WEST T. S., *Chemist Analyst* (1958) **47**, 2.
7. BELCHER R., CLOSE R. A. and WEST T. S., *Talanta* (1958) **1**, 238.
8. TUCKER B. M., *J. Austr. Inst. Agr. Sci.* (1955) **21**, 100.
9. KORBL J. and PRIBIL R., *Chem. and Ind.* (1957) p. 233.
10. ABDULLAH M. I. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1965) **33**, 391.
11. CLOSE R. A. and WEST T. S., *Talanta* (1960) **5**, 221.
12. HERRERO-LANCINA M. and WEST T. S. *Analyt. Chem.* (1963) **35**, 2131.
13. LEONARD M. A., *J. Pharm. Pharmacol.* (1962) **14** (suppl.), 63T.
14. KRAMER H., *Anal. Chim. Acta* (1957) **17**, 521.
15. HARRISON A. and OTTAWAY J. M., *Proc. Soc. Analyt. Chem.* (1972) 9, 205.

17. CARBON

OCURENȚĂ

Judecînd după importanța elementului carbon, este surprinzător că interesul față de prezența compușilor organici în roci silicatice a început să se manifeste relativ de curînd. O mare varietate de compuși organici — hidrocarburi aliciclice, hidrocarburi aromatice, acizi grași, amino-acizi, porfirine și compuși organici ai sulfului — conțin rocile sedimentare. Posibilitatea de a extrage hidrocarburi normale și hidrocarburi cu catenă ramificată, saturate și nesaturate, prin piroliză din roci magmatice a fost semnalată de Jeffery și Kipping [1], care au constatat prezența de compuși cu catene de la C_1 la C_4. Posibilitatea aplicării catalizei pentru extracția de compuși organici a fost menționată de Bear și Thomas [2] într-o discuție asupra naturii „mirosului argilos", pe care ei l-au numit „petrichor".

Ocurențele grafitului, diamantului și a variatele forme de combustibili fosili — antracit, cărbune brun, lignit, bitumen și petrol — care sînt materii prime de interes economic, i-au preocupat sporadic pe cei care execută analize de roci.

Ocurență mai mare și o importanță economică considerabilă au depozitele de calcare și alte roci și minerale carbonatice. Aceste minerale nu ridică probleme deosebite la analiză, pentru că metodele folosite pentru determinarea majorității elementelor din silicați pot să fie adoptate la roci carbonatice. Carbonații de natură magmatică numiți și „carbonatite", care pot să conțină concentrații anormale de anumite elemente rare, ridică uneori probleme mai deosebite la analiză, necesitînd procedee speciale de analiză.

Conținuturile de dioxid de carbon al unor roci și minerale comune sînt arătate în fig. 27. Conținuturi teoretice maxime de peste 50% s-au găsit în unele magnezite, în timp ce roci care conțin între 35 și 50% există în multe formațiuni geologice, de exemplu în cretă, calcar. dolomit, calcar dolomitic. Conținuturi între 5 și 35% dioxid de carbon au fost determinate în carbonatite și roci metamorfice, iar sub 5% în multe roci silicatice. Jeffery și Kipping [3] au reușit să determine părți per milion de dioxid de carbon în mai multe roci în care acesta nu fusese semnalat;

dealtfel, se pare că majoritatea rocilor silicatice conțin mici cantități din acest constituent.

Prezența mineralelor carbonatice în roci silicatice este argumentată de efervescența care se produce la încălzirea lor cu acid diluat. Astfel

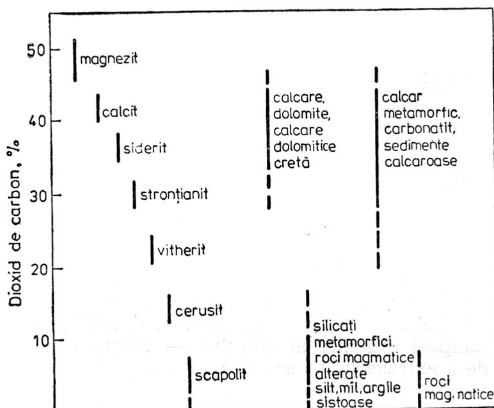


Fig. 22. Conținuturile de dioxid de carbon ale rocilor și mineralelor.

se ia circa 1 g de probă în stare de pulbere și eliberată de bulele pe care le conține prin fierbere cu puțină apă, se acidizează cu cîțiva mililitri de acid clorhidric, se lasă să stea cîteva minute, apoi se încălzește încet. Prin acest procedeu se pot detecta conținuturi de pînă la 0,1% dioxid de carbon, care se degajă sub formă de bule. Calcitul se descompune la rece, dioxidul de carbon eliberat fiind ușor de observat înainte de încălzire. Alte minerale sub formă de carbonați, în special sideritul, ankeritul și dolomitul, eliberează dioxidul de carbon numai prin încălzire. Este necesară atenție pentru a evita confundarea hidrogenului cu dioxidul de carbon. (Hidrogenul poate să se formeze prin reducerea acidului clorhidric dacă proba conține ceva urme de fer introdus la prepararea materialului pentru analiză). Din unele sulfuri minerale se poate degaja hidrogen sulfurat, care, de asemenea, nu trebuie confundat cu dioxidul de carbon.

DETERMINAREA DIOXIDULUI DE CARBON

Cel mai simplu procedeu pentru determinarea acestui compus se bazează pe măsurarea volumului de gaz eliberat prin încălzirea probei de analizat cu acid mineral. Acest procedeu nu este suficient de precis, ast-

fel că sînt de preferat procedee gravimetrice. Pentru roci care conțin doar urme de dioxid de carbon se poate folosi un procedeu de cromatografie de gaz.

METODA SHAPIRO ȘI BRANNOCK

Shapiro și Brannock [4], inspirîndu-se de la Fahey [5], au construit un aparat special (fig. 23) în care dioxidul de carbon este eliberat și măsurat. Acesta constă dintr-un tub în care proba este supusă la fierbere, cu un braț ramificat al cărui capăt este închis. Dimensiunea și forma acestui aparat reprezintă un compromis între precizia măsurătorii (care implică un braț lung în care se poate măsura gazul) și pierderea de dioxid de carbon prin solubilizare în petrol (pierdere care crește cu lungimea traseului parcurs de bule). Acest aparat, cu care se pot determina conținuturi de pînă la 6% CO_2 (limita superioară), nu se folosește pentru roci carbonatice. Unele probe de rocă, în particular cele care au fost sfărîmate sau măcinate cu mașini construite din oțel, pot conține urme de fer care duc la formarea de hidrogen gazos prin încălzire cu un acid mineral. Eroarea produsă de prezența ferului poate să ajungă la 0,2%, însă se poate evita prin adăugare de clorură mercurică în probă, care transformă urmele de fer feros; acesta din urmă nu eliberează hidrogen.

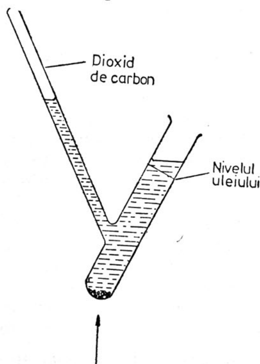


Fig. 23. Aparat utilizat de Shapiro și Brannock pentru determinarea dioxidului de carbon din roci silicatice.

Reactivi: *Clorură de mercur,* uscată, pudră.
Soluție de clorură de mercur apoasă saturată.
Petrol (țiței) parafinos, un petrol greu, suficient de vîscos (de tipul celui vîndut în Anglia sub denumirea de „liquid paraffin").
Etalon de dioxid de carbon. În acest scop se recomandă o rocă silicatică ce a fost analizată printr-o metodă gravimetrică și care conține circa 2% CO_2. Aceasta servește la etalonarea brațului lateral al aparatului.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate adecvată de pulbere de rocă în tubul uscat, avînd grijă ca să nu adere material pe pereții acestuia. Se adaugă circa 1 g de clorură de mercur, pulbere, și 2 ml soluție de clorură mercurică. Se bate, ușor, tubul cu degetul pentru a se îndepărta toate bulele de aer. Se umple tubul pînă la semn cu ulei, se rotește pentru a se scoate tot aerul din brațul lateral închis, iar în final se aduce tubul într-o poziție în care brațul lateral să tindă către verticală în sus (fig. 23).

Se adaugă în tub 2 ml de acid clorhidric 6 N și se imersează partea inferioară a aparatului într-o baie de petrol menținută la o temperatură între 110 și 120°. Se ține tubul la această temperatură timp de cel puțin 5 min, pînă cînd toate bulele de gaz eliberate sînt colectate în brațul lateral al aparatului. Se scoate tubul din baia de petrol și se răcește brațul lateral turnînd apă rece peste el pentru scurt timp. Se măsoară cu o riglă milimetrică lungimea de tub ocupată de dioxidul de carbon gazos.

Se repetă operația folosind greutăți cunoscute ale dioxidului de carbon etalon, în scopul calibrării brațului lateral.

METODA CU APARATUL SCHROTTER

Acest aparat, schițat în fig. 24, este conceput pentru determinarea pierderii în greutate care are loc cînd dioxidul de carbon este scos din minerale carbonatice. Metoda nu este de mare precizie, însă un analist cu experiență poate să obțină rezultate de precizie și acuratețe satisfăcătoare pentru rocile și mineralele carbonatice. Ea nu este indicată însă pentru probe conținînd mai puțin de circa 10% dioxid de carbon. Eroarea cea mai mare intervine atunci cînd nu se reușește să se usuce complet gazele care se degajă prin încălzire.

Aparatul este constituit dintr-un flacon de 100 ml cu fund plat, prevăzut cu o pîlnie cu robinet conținînd acid fosforic și un barbotor de gaz pentru acid sulfuric concentrat. Este indicat să se folosească manșoane de PTEF la contactele sticlă pe sticlă ale pîlniei și barbotorului.

Reactivi: *Acid fosforic* diluat 142.

Mod de lucru. Se clătește bine, se usucă și se asamblează aparatul, așa cum se arată în fig. 24. Se demontează apoi aparatul și se cîntărește flaconul gol. Se pune o porție de probă de rocă de 1—5 g în flacon și se recîntărește pentru a determina greutatea probei. Se adaugă circa 5 ml de apă în flacon și se remontează aparatul, punînd 5 ml acid fosforic în pîlnie și 2 ml de acid sulfuric concentrat în barbotor. Se astupă barbotorul și pîlnia cu dopuri adecvate și se cîntărește aparatul asamblat.

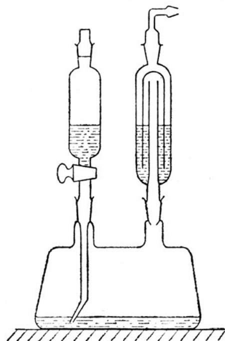


Fig. 24. Aparatul lui Schrotter pentru determinarea conținutului de dioxid de carbon.

Se scot dopurile de la barbotor și de la pîlnie și se deschide robinetul pentru a permite scurgerea lentă a acidului fosforic în flacon, avînd grijă ca dioxidul de carbon să se degaje încet, iar bulele să treacă lent prin acidul sulfuric, întrerupînd curgerea acidului fosforic în vas și răcind vasul dacă reacția este prea violentă. Se închide robinetul pîlniei cu puțin timp înainte ca acidul fosforic să treacă complet în flacon.

Cînd s-a terminat degajarea gazului, se scutură ușor flaconul (rotindu-l) și se trece pe o plită pe care se încălzește pînă la temperatura de circa 90°, fără a se lăsa să dea în fierbere. Se lasă aparatul să se răcească, se deschide robinetul și, folosind o pompă de aer, se trece un curent de aer uscat prin aparat timp de 2 minute, pentru a scoate dioxidul de carbon rămas în flacon. Se pun din nou dopurile și se cîntărește aparatul asamblat. Se raportează pierderea în greutate ca conținut de dioxid de carbon al probei.

METODA GRAVIMETRICĂ CU TUBURI DE ABSORBȚIE ȘI DESCOMPUNERE ÎN ACIZI

Cînd se urmărește o acuratețe mai mare a determinării se aplică o metodă gravimetrică. Metoda la care ne referim implică descompunerea probei cu acid fosforic diluat. Gazul degajat este uscat prin trecerea lui printr-un tub de absorbție care conține perclorat de magneziu anhidru, iar în final dioxidul de carbon este absorbit într-un tub cîntărit conținînd sodă calcinată. Se folosește un strat sau o umplutură de fosfat de cupru pentru a reține hidrogenul sulfurat care se poate forma sub acțiunea acidului fosforic asupra unor sulfuri minerale care pot exista în materialul analizat.

Aparatul care se folosește este schițat în fig. 25. O dată asamblat acesta rămîne permanent pe loc; dacă aceasta nu este posibil, recipientele componente ale aparatului se păstrează într-o cutie de lemn.

Borgström [7] recomandă ca pentru unii scapoliți, din care dioxidul de carbon nu se eliberează cu ușurință, numai cu acid clorhidric sau acid fosforic, să se utilizeze un amestec de acid clorhidric cu acid fluorhidric. Deși procedeul propus de el figurează în cărțile de analiză a rocilor, el nu pare să fie folosit pe scară largă în analize, probabil dato-

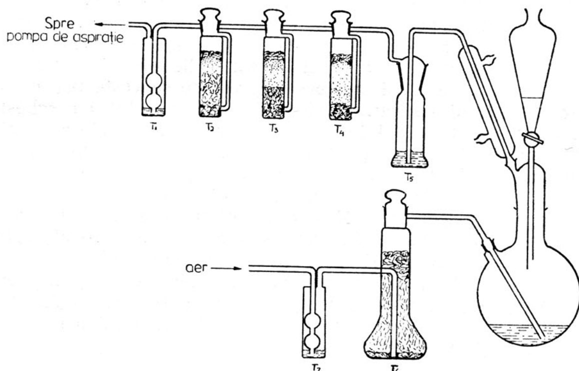


Fig. 25. Aparat pentru determinarea gravimetrică a dioxidului de carbon.

rită costului mai mare al aparatelor proiectate să reziste la acid fluorhidric. În prezent, folosirea în acest scop a polipropilenei și a altor materiale similare înlătură aceste dificultăți.

Cînd se folosește acid fosforic pentru descompunerea probei rezultă un reactiv martor slab. Acesta a fost recomandat de Morgan [8] în locul acidului clorhidric care se folosea în vremea aceea în laboratoare. Autorul a încercat să folosească EDTA pentru această descompunere dar a constatat că acest reactiv nu dă rezultate mai bune decît acidul fosforic și că într-o anumită măsură este mai puțin eficace pentru eliberarea dioxidului de carbon din scopoliți și din unele carbonatite. Cu EDTA s-a eliberat dioxidul de carbon din unele sulfuri minerale, însă acest reactiv este mai puțin eficient decît acidul fosforic în oxidarea parțială a kerogenului (materie organică insolubilă) cu eliberare de CO_2 [9].

O altă îmbunătățire la care se poate apela în unele cazuri este de a folosi un mic motor electric pentru reciclarea aerului prin sistem [10]. Acest procedeu este util îndeosebi cînd valorile martor ale conținuturilor sînt importante, de exemplu cînd se dispune de o cantitate limitată de material de probă și cînd sînt necesare lucrări la scară semi-micro. **Aparatul** (fig. 25) constă dintr-un balon cu fund rotund, o pîlnie cu robinet pentru adăugarea acidului fosforic, un condensator cu reflux răcit cu apă și o serie de vase, notate în figură de la T_1 la T_7. Dintre acestea T_2, T_3 și T_4 sînt baloane Nesbit, T_1 și T_7 sînt baloane Arnold, T_5 este o butelie Drechsel de 125 ml, iar T_6 este un balon Midvale.

Baloanele Arnold conțin acid fosforic siropos și servesc pentru a indica viteza de curgere a gazului prin aparat, iar butelia Drechsel, care conține acid sulfuric concentrat, are rolul de a elimina apa din gaz pentru a prelungi viața tubului de uscare T_4. Nivelul acidului în baloanele Arnold și în butelia Drechsel trebuie să fie deasupra capătului inferior al tubului care trece prin ele. Balonul Midvale (T_6), folosit pentru a elimina dioxidul de carbon din aerul care intră, are în el vată de bumbac pînă deasupra capătului tubului și azbest sodic pînă la nivelul indicat în figură. Vasul T_2, a cărui creștere în greutate servește pentru a indica greutatea dioxidului de carbon absorbit, este umplut cu azbest sodic, acoperit cu un strat de 3/4 inci (circa 20 mm) de perclorat anhidru de magneziu. Vasul T_3, folosit pentru a reține hidrogenul sulfurat din curentul de gaz, are în el fosfat de cupru, deasupra căruia se află un strat de perclorat anhidru de magneziu, iar vasul T_4 conține numai perclorat de magneziu. În fiecare tub Nesbit, reactivul este ținut pe loc cu un tampon de vată de bumbac. Tuburile sînt conectate între ele prin îmbinări cu manșon. Aparatul este asamblat pe un cadru-schelă de laborator, cu ajutorul unor coliere și clame elastice acoperite cu polietilenă. Aerul este introdus prin aparat cu ajutorul unei pompe cu filtru sau cu un motor electric mic și este reglat cu un robinet. Pentru încălzirea balonului se folosește un microarzător.

Reactivi: *Acid fosforic,* diluat 1+1, fiert proaspăt și lăsat să se răcească.
Perclorat de magneziu, anhidru cu granulația de 14—22 mesh.

Azbest sodic, 8—14 mesh.

Fosfat cupric granular preparat special prin presarea unei paste consistente de reactiv sub formă de praf în soluție de amidon 1% printr-o tablă de metal perforată și uscată într-un cuptor electric la 110°.

Mod de lucru. Se montează aparatul după schema din fig. 25, cu baloanele umplute așa cum s-a arătat mai înainte. Cu toate robinetele deschise complet, se începe pomparea aerului prin aparat și se observă dacă prin baloanele Arnold aerul trece aproximativ în același ritm, de 1—2 bule pe secundă. Începînd cu T_7 se închide apoi se deschide fiecare robinet pe rînd și se observă dacă cu fiecare robinet închis, încetează trecerea curentului de aer prin balonul Arnold T_1, ceea ce este un indiciu că fiecare robinet funcționează corect. În final se închid toate robinetele și se pune balonul Nesbit T_2 pe un taler de balanță, lăsîndu-l să stea 30 minute. Se șterge bine exteriorul balonului cu o cîrpă curată și se cîntărește.

Se cîntărește, de asemenea, o porție de 1 ... 5 g din proba luată în analiză, în funcție de conținutul de dioxid de carbon care se anticipează, se clătește cu puțină apă și se trece în balon. Se toarnă circa 50 ml acid fosforic diluat în pîlnia cu robinet. Se reasamblează aparatul ca în figură, dar cu robinetele T 1—7 deschise încăodată și cu un colier plasat între pompa de sucțiune și T_1, limitînd curgerea aerului prin aparatul complet închis.

Se pornește pompa și se deschide robinetul pentru a se produce un curent continuu de bule prin baloanele Arnold. Se deschide robinetul pentru a permite trecerea lentă a acidului fosforic în balon, oprind temporar curentul de aer, dacă se produce o degajare rapidă de dioxid de carbon. Se închide robinetul pîlniei înainte de a se fi scurs tot acidul.

Cînd se observă că s-a terminat degajarea dioxidului de carbon se aduce soluția la fierbere; se fierbe încet, menținînd curentul de aer să treacă prin aparat încă circa 45 minute, pentru a absorbi tot dioxidul de carbon din balonul mare și a-l trece în tubul Nesbit. În sfîrșit, se oprește arzătorul, se închid toate robinetele deschise și se deschide robinetul pîlniei. Se trece tubul Nesbit T_2 pe talerul unei balanțe, se lasă să stea ca mai înainte, se șterge și apoi ce cîntărește creșterea în greutate datorită dioxidului de carbon absorbit.

METODA GRAVIMETRICĂ CU TUBURI DE ABSORBȚIE ȘI DESCOMPUNERE TERMICĂ

Dificultatea de a elibera tot dioxidul de carbon din unele minerale scapolitice prin frierbere cu acid mineral diluat poate să fie evitată dacă se procedează la descompunerea termică a probei. În acest procedeu, determinarea dioxidului de carbon se poate combina cu determinarea apei totale, măsurînd creșterea în greutate a fiecărui tub umplut cu perclorat de magneziu și cu azbest sodic, așa cum a procedat Riley, care a

descris această metodă [11]. Nereuşitele iniţiale de a obţine dioxid de carbon au fost explicate de Riley ca fiind datorate formării oxizilor acizi de azot. Ulterior el a evitat formarea acestor compuşi, înlocuind curentul de aer trecut prin aparat cu un curent de gaz de azot furnizat dintr-un cilindru, încorporînd o porţiune mică din lungimea tubului *C* din componenţa aparatului (fig. 26) cu sîrmă de cupru şi încălzind pînă la 700—750°. Pentru a evita influenţa nedorită a oxizilor de sulf asupra determinării, el a închis în această scurtă porţiune a tubului de silice un strat de pulbere de argint şi a folosit un barbotor conţinînd o soluţie saturată de trioxid de crom în acid fosforic.

Cuptorul principal se încălzeşte pînă la temperatura de 1 000—1 200°, iar probele sînt introduse în zona fierbinte a cuptorului cu ajutorul unei vergele de oţel anticorosiv. Probele nu trebuie să fie introduse direct în partea cea mai încălzită a cuptorului atunci cînd ele conţin multă apă sau minerale carbonatice care se descompun uşor, cum sînt sideritul şi magnezitul. Dacă nu se dă atenţie acestei precauţii, atunci se poate ajunge la o pierdere mecanică de probă din recipient şi la o pierdere de dioxid de carbon datorită absorbţiei incomplete urmată de degajarea prea rapidă.

Majoritatea mineralelor carbonatice pierd cu uşurinţă dioxid de carbon la 1 100°; stronţiatul, scopolitul şi witheritul necesită o încălzire pînă la 1 200°. Recuperarea completă a dioxidului de carbon din witherit poate necesita o încălzire de pînă la 3 ore la această temperatură.

Aparate. Pentru amănunte privind construcţia celor două cuptoare folosite de Tiley trebuie consultat articolul original [11].

Cuptor de temperatură ridicată (1 100—1 200°). Este constituit dintr-un tub de cuarţ cu diametrul interior de 1,8 cm şi lungimea de 45 cm. Pentru introducerea probei în tub se foloseşte un dispozitiv de inserţie, cu ajutorul căruia probele conţinute în cuve de alumină sînt împinse treptat în zona fierbinte a cuptorului. Pentru majoritatea probelor de rocă se foloseşte temperatura de 1 100°. Pentru probele care conţin minerale care se descompun mai greu (staurolit, cordierit, topaz sau mineralele corbonatice menţionate mai înainte) temperatura va fi ridicată la 1 200°; aceasta temperatură depăşeşte, întrucîtva, pe cea recomandată pentru tuburi de silice, astfel că la încălziri repetate tuburile se vor deforma treptat. Cînd se folosesc la temperatura obişnuită, de 1 100°, tuburile rezistă cel puţin 3 luni.

Cuptor de temperatură joasă (700—750°). Tubul acestui cuptor are o lungime de 10 cm, diametrul interior de 1 cm, şi este umplut cu strate alternante de sîrmă de cupru şi pulbere de argint, care sînt menţinute pe loc cu tampoane de vată de azbest. Ambele capete ale tubului sînt topite pe porţiuni de pînă la 3 cm din lungimea tubului de cuarţ al cărui diametru extern este de 5 cm. Cel puţin o dată pe săptămînă se va trece un curent de gaz de cărbune prin tubul încălzit pentru a reduce la metal oxidul de cupru care se formează eventual. Durata de viaţă a unui tub este de circa 3 luni de utilizare continuă pentru analize de roci cu conţinut redus de sulf.

Agregat de purificare a gazelor. Riley recomandă să se folosească azot obişnuit, dintr-un cilindru, echipat cu un regulator cu două faze şi cu un robinet cu ac. Pentru măsurarea debitului de gaz, se foloseşte un barbotor umplut cu acid sulfuric reglat pentru un debit de circa

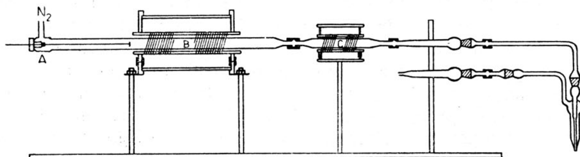


Fig. 26. Aparat pentru determinarea dioxidului de carbon şi a apei: *A* — dispozitiv de inserţie; *B* — tub de combustie din silice; *C* — tub de silice conţinînd sîrmă de cupru şi pulbere de argint.

3 l/oră. Azotul este purificat prin trecerea lui printr-un tub conţinînd calce sodată, clorură de calciu topită şi, în final, perclorat de magneziu.

Tuburile de absorbţie folosite de Riley (fig. 26) sînt mai mici decît multe din cele care se folosesc uzual şi trebuie înlocuite cu tuburi mai mari, pentru probe conţinînd mult dioxid de carbon sau apă.

Barbotorul. Pentru probe conţinînd peste 0,5% sulf, barbotorul, umplut cu soluţie saturată de trioxid de crom în acid fosforic siropos, trebuie interpus între tubul pentru absorbţia apei şi tubul pentru absorbţia dioxidului de carbon, aşa cum se arată în figură. Braţul său lateral conţine perclorat anhidru de magneziu.

Reactivi: *Perclorat anhidru de magneziu,* 14—22 mesh

Azbest sodic, 8—14 mesh

Trioxid de crom

Sîrmă de cupru

Pulbere de argint. Se prepară din piatră ponce mărunţită la 14 mesh în soluţie concentrată de azotat de argint, supuse la evaporare şi calcinată puternic.

Oxid de magneziu, calcinat după cum este cazul.

Mod de lucru. Înainte să fie folosite se controlează ca cele două cuptoare să fie potrivite la temperaturi corecte şi se ajustează debitul de trecere al azotului la circa 3 l/oră. Se lasă gazul să treacă prin aparat timp de circa 20 minute, apoi se scot tuburile de absorbţie şi se şterg bine cu o cîrpă curată, iar după ce au stat 5 minute pe platoul balanţei, se cîntăreşte fiecare tub, separat.

Se cîntăreşte o parte alicotă de 0,5—1,5 g de probă de rocă fin măcinată într-o cuvă de 2 ml de alumină căptuşită cu o bucată de folie de nichel (înainte de cîntărire cuva trebuie calcinată). Dacă proba conţine

mult fluor sau sulf, atunci proba se acoperă cu un strat subțire de oxid de magneziu proaspăt calcinat.

Se introduce cuva la capătul tubului de combustie, se remontează dispozitivul de inserție și se lasă 5 minute pentru ca curentul de azot să aspire și să scoată afară tot aerul introdus în aparat. Se reconectează tuburile de absorbție și se împinge proba în cuptor folosind vergeaua de metal. Probele care conțin multă apă sau minerale carbonatice care se descompun cu ușurință vor fi împinse mai întîi în zona cu temperatură mai redusă, apoi vor fi introduse în zona cu temperatură mare, cînd descompunerea este aproape terminată. După ce au fost menținute 30—40 minute la temperatură ridicată, tuburile de absorbție se scot, se șterg, se lasă să stea, apoi se cîntăresc ca mai înainte.

Se execută o determinare martor (de control) în același mod, dar fără a folosi probă de rocă, atît înainte de cît și după prima determinare, precum și la terminarea fiecărui set de determinări. Reactivii martor nu trebuie să fie în cantități mai mari de circa 0,1 mg apă pe oră și 0,2 mg de dioxid de carbon pe oră. Valori mai mari pentru dioxidul de carbon obținute la determinarea martor (de control) indică, de obicei, că umplutura din cuptorul de temperatură joasă s-a consumat, ceea ce implică refacerea ei, așa cum s-a arătat.

DETERMINAREA DIOXIDULUI DE CARBON PRIN TITRARE FĂRĂ APĂ

În procedeele gravimetrice descrise mai înainte valorile martor pot să fie de același ordin de mărime ca și greutatea dioxidului de carbon absorbit din unele probe. Pentru a evita acest neajuns, Read [12] a realizat un procedeu tritrimetric în care titrarea se face fără apă. Ca și la alte metode, dioxidul de carbon este eliberat prin încălzire cu acid ortofosforic diluat. Gazul eliberat este dirijat într-un curent de azot și trecut prin absorbanți, pentru a se îndepărta apa și hidrogenul sulfurat, apoi este absorbit într-o soluție 5% de monoetanolamină în dimetilformamidă conținînd timolftaleină ca indicator. Dioxidul de carbon se titrează direct cu o soluție de hidroxid de tetrabutilamoniu în toluen.

O metodă asemănătoare a fost descrisă de Sen Gupta [13]. Acesta a făcut absorbția într-o soluție de monoetanolamină în acetonă care conține un exces adecvat de metoxid de sodiu împreună cu fenolftaleină ca indicator. Baza în exces este titrată cu o soluție standard de acid benzoic în metanol.

DETERMINAREA DIOXIDULUI DE CARBON PRIN CROMATOGRAFIA DE GAZE

Chiar și la cele mai perfecționate tehnici folosind tuburi pentru absorbția gazului pot rezulta valori martor de ordinul 0,1—0,2 mg/oră, ceea ce conduce la incertitudini în cazurile în care proba de rocă conține 0,02% sau mai puțin dioxid de carbon. Pentru concentrații de acest ordin dă bune rezultate cromatografia de gaz descrisă de Jeffery și Kipping [3]. Proba de rocă este fiartă sub reflux cu acid fosforic, iar gazele eliberate sînt trecute într-un cromatograf într-un curent de gaz purtător, de exemplu hidrogen. Separarea dioxidului de carbon de oxigen și azot are loc pe o coloană umplută cu silicagel (se poate folosi și mangal activat) Se folosește și un detector de conductivitate termică.

Pe această cale au fost executate determinări pe roci conținînd 50 ppm dioxid de carbon. Jeffery și Kipping [3] au estimat că prin această metodă se pot determina conținuturi de pînă la 5 ppm, iar Carpenter [14] susține că se pot determina conținuturi de pînă la 0,2 ppm dioxid de carbon. Pentru detalii se recomandă să se consulte articolele originale.

DETERMINAREA CO_2 DUPĂ PIERDERILE PRIN CALCINARE

Pierderea totală în greutate care se produce prin calcinarea probei de rocă măcinată fin poate constitui un indicator al conținutului total de apă pentru rocile ce conțin cantități mici de alți componenți volatili, cum sînt sulful, fluorul și dioxidul de carbon (v. capitolul 27 — Hidrogen. — Pierderi prin calcinare); de asemenea, ea se folosește în cazul rocilor carbonatice, pentru estimarea conținutului de dioxid de carbon, ignorînd apa totală și materia organică prezente în rocă.

Pentru expulzarea completă a dioxidului de carbon din calcare, dolomite și siderite se consideră suficientă o temperatură de 1 000°; la această temperatură nu se descompune, însă, sulfatul de calciu care se formează prin calcinarea anhidritului și gipsului. Nici stronțianitul și whiteritul nu se descompun complet la această temperatură. Unele erori provin și din cauza oxidării parțiale a sideritului și piritei în oxid feric.

Prin urmare, rezultatele obținute prin această metodă pot fi considerate doar ca estimative pentru conținutul de bioxid de carbon, metoda neputînd substitui determinarea directă a apei totale și a dioxidului de carbon.

Pierderea prin calcinare determinată prin această metodă trebuie să fie însoțită de precizări în legătură cu metoda folosită.

Carbonul grafitic se determină uneori prin măsurarea pierderilor la calcinare, deși, așa cum s-a arătat mai înainte, metoda nu se recomandă decît prin simplitate și viteza de executare. Pentru concentrate de grafit pierderea la calcinare este un parametru industrial important, dar metoda nu trebuie aplicată pentru determinarea conținutului de carbon din roci silicatice.

Singurele metode care se recomandă pentru silicați sînt cele bazate pe oxidarea totală a carbonului, urmată de determinarea dioxidului de carbon format. Aceasta se poate face după o prealabilă descompunere a eventualelor minerale carbonatice prezente [15] sau în același timp cu descompunerea carbonaților. În acest ultim caz trebuie să se facă determinarea carbonaților, iar rezultatul să se calculeze sub formă de carbon scăzut din rezultatul pentru carbon total.

Ca oxidanți pentru conversia carbonului și a compușilor de carbon se recomandă acidul cronic, dicromatul de potasiu, peroxidul de sodiu și oxigenul.

Cu acid cromic oxidarea nu este întotdeauna completă [16], deoarece compușii de carbon volatili pot să distile din amestecul de acizi și rezultatele să indice valori mai mici decît cele reale. O anumită îmbunătățire se realizează cu un sistem de circulare „închisă" [10], însă pentru multe probe este recomandabil să se folosească un alt procedeu. Aceeași obiecție se poate face pentru folosirea dicromatului de potasiu în soluție de acid sulfuric, care reacționează ca acid cromic.

Dicromatul de potasiu poate să fie folosit pentru determinarea capacității reducătoare a probei de rocă [17, 18]. Se adaugă o anumită cantitate de dicromat, iar excesul se titrează cu soluție de sulfat feros. În acest procedeu nu este posibil să se facă distincție între reducerea datorită prezenței de materie organică sau cărbunoasă și cea datorată prezenței sulfurilor minerale. Mai este de ținut cont și de o parte din conținutul de fer feros prezent în probă.

Topirea cu peroxid de sodiu într-o bombă închisă se folosește de U. S. Geological Survey [17] pentru determinarea carbonului total din argile marine. Probele care conțin peste 3% carbon organic se oxidează cu ușurință, dar cele cu conținut mai redus reclamă adăugarea unui agent de combustie, cum este praful de aluminiu sau de magneziu, pentru a furniza căldura necesară oxidării complete a carbonului. Eventualele sulfuri prezente vor fi oxidate în sulfați și nu vor deranja determinarea. Cantitățile de probă luate în analiză vor fi mici (0,4 g sau mai puțin) și, datorită faptului că peroxidul de sodiu tinde să absoarbă dioxid de carbon din aer, este necesară o corecție pe o probă etalon. Această metodă este adecvată numai pentru probe care conțin 0,2% carbon sau mai mult.

Metodele cu tuburi de combustie sînt, în general, preferabile pentru roci silicatice. Cînd într-un laborator sînt în uz alte metode mai rapide sau estimative de rutină, atunci se recomandă uneori aplicarea metodei cu tub de combustie pentru controlul rezultatelor [16].

METODA GRAVIMETRICĂ A OXIDĂRII CU ACID CROMIC

Dixon [16], care a descris această metodă, notează că rezultatele pot să fie cu cîteva procente mai reduse decît conținutul real, datorită, în principal, formării de monoxid de carbon și distilării compușilor volatili ai carbonului din amestecul oxidant. Pe lîngă faptul că a folosit un catalizator de mercur, Dixon a interpus o a doua etapă de oxidare între vasul de oxidare și agregatul de absorbție. Acest de al doilea vas servește la condensarea compușilor volatili ai carbonului și pentru a asigura posibilitatea oxidării în continuare. În timpul determinării efectuate de Dixon acest al doilea vas conținea acid cromic și acid fosforic, fără catalizator de mercur, și a fost încălzit pînă la punctul de fierbere înainte să înceapă oxidarea în primul vas.

Este discutabil dacă eroarea introdusă de omiterea celei de a doua oxidări este atît de mare încît să justifice manipularea suplimentară pe care o implică mai ales pentru probele conținînd doar cîteva procente de carbon.

Aparat. În fig. 27 este prezentată schema aparatului folosit în această metodă. Acesta constă din două baloane cu fund rotund pentru oxidare, o pîlnie cu robinet pentru adăugarea acidului reactiv și un agregat pentru absorbție dioxidului de carbon, care se montează în punctul *A* (agregatul este identic cu acela reprezentat în fig. 26 în același scop).

Reactivi: *Reactiv de acid cromic.* Se dizolvă 4 g trioxid de crom în 40 ml de acid fosforic siropos.

Reactiv de acid cromic și oxid mercuric. Se dizolvă 4 g de trioxid de crom și 0,1 g oxid mercuric în 40 ml acid fosforic siropos.

Mod de lucru. Pentru probele de rocă care conțin mai puțin de 1% carbon, se va folosi la determinare o porție de 2 g. Pentru probele care conțin cîteva procente de carbon, cantitatea de probă se va reduce la 0,5 g.

Proba de analizat se introduce în balonul de reacție *C* și aparatul se asamblează așa cum se arată în fig. 27, conținînd acid fosforic în pîlnia cu robinet. Se execută determinarea dioxidului de carbon din probă folosind cîțiva ml de acizi fosforic pentru descompunerea carbonaților prezenți, așa cum s-a arătat la metoda gravimetrică cu tuburi de absorbție.

Se lasă aparatul să se răcească, se introduce o cantitate de 40 ml reactiv de acid cromic în al doilea balon de reacție *B*, și 40 ml de reac-

tiv de acid cromic — oxid mercuric în balonul de reacție *C*. Se reasamblează aparatul ca în figură și se trece aer prin aparat cu un debit care să formeze 2 bule pe secundă. Se încălzește balonul *B* și cînd conținutul din el fierbe ușor se începe încălzirea balonului *C* folosind o flacără mică la început. Oxidarea tinde să se desfășoare mai repede la circa 70° și poate să fie necesar să se îndepărteze temporar sursa de căldură pentru a modera reacția.

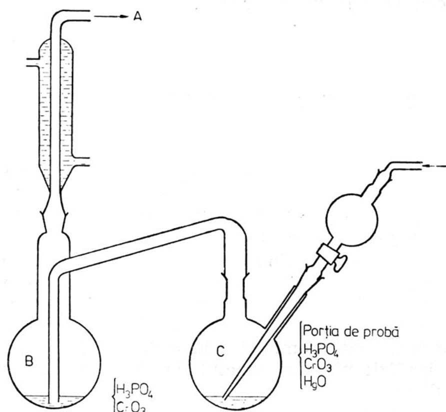


Fig. 27. Aparat pentru eliminarea carbonului (organic) total.

Se lasă să continue oxidarea pînă cînd culoarea lichidului din flaconul *C* se schimbă de la roșu-oranj la verde închis, ceea ce indică trecerea completă a cromului (IV) în crom (III). Aceasta poate să dureze 30 min, depinzînd de cantitatea de carbon prezent și de ritmul de încălzire. Se lasă să se răcească și se continuă să se treacă aer prin aparat, pentru a colecta tot dioxidul de carbon care a rămas în cele două baloane. În final se deconectează agregatul de absorbție și se măsoară greutatea dioxidului de carbon adsorbit. Din aceasta se calculează conținutul de carbon al probei analizate.

De notat că culoarea închisă a multor șisturi cărbunoase poate induce în eroare și că aceasta nu indică întotdeauna un conținut ridicat de carbon. Șisturile negre, care adeseori se aseamănă cu cărbunele slab, pot conține uneori doar 0,5—1% carbon.

METODA CU TUB DE COMBUSTIE

Aparatul schițat în fig. 26, folosind un tub de combustie pentru determinarea dioxidului de carbon, poate fi utilizat într-un mod întrucîtva similar pentru determinarea carbonului total din roci și minerale. Încălzind proba cu un fondant adecvat — dicromat de potasiu, cromat de plumb, sau pentoxid de vanadiu — are loc o oxidare completă, cu formare de dioxid de carbon atît din minerale carbonatice cît și din car-

bonul necarbonatic. Conținutul de carbonat al probei trebuie determinat separat. Eventualele sulfuri prezente se vor oxida, formîndu-se dioxid și trioxid de sulf. Acestea se separă și se îndepărtează înainte de a se colecta dioxidul de carbon în agregatul de absorbție cîntărit.

Determinarea carbonului necarbonatic din minerale marnoargiloase ridică o serie de probleme speciale. Ferris și Jepson [19] recomandă ca pentru acestea să se folosească o metodă de determinare în tub de combustie. Materialul argilos este încălzit la o temperatură de 900° într-un curent de oxigen pur, pentru ca tot carbonul din probă să treacă în dioxid de carbon, care este absorbit într-o soluție de monoetanolamină în dimetilformamidă. Determinarea propriu-zisă se face prin titrare cu o soluție de hidroxid de tetrabutilamoniu într-un amestec de toluen și metanol cu fenolftaleină ca indicator — metodă similară cu cea descrisă de Read [12]. Impuritățile din curentul de gaz includ dioxid de sulf, tetrafluorură de siliciu și acid fluorhidric. Acestea deranjează titrarea, astfel că trebuie eliminate.

DETERMINAREA MATERIEI ORGANICE

Separarea materialului organic atît din roci consolidate cît și din sedimente neconsolidate prin extracție cu solvenți organici este un procedeu empiric. Rezultatele sînt influențate de următorii factori: greutatea probei în raport de volumul de solvent; dimensiunile la care a fost sfărîmată sau măcinată proba; durata de timp în care se face extracția; solventul folosit [20]. Ca extractanți se folosesc cloroform, benzen și amestecuri de benzen cu metanol și acetonă. Materialul care se extrage după ce se îndepărtează solventul se numește „fracție bituminoasă“ sau mai frecvent „bitumen“. Aceasta se aseamănă cu petrolul și poate să fie separat în hidrocarburile sale componente și în alți compuși organici; mai departe acești componenți se pot determina prin metode cunoscute de chimiștii organiceni, de exemplu cromatografia de gaz și spectroscopia în infraroșu.

O altă fracție se poate separa prin extracția reziduului cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu; aceasta se numește „conținut de carbon humic“ sau „acizi humici“ și se poate determina prin oxidare cu dicromat [21].

Cea mai mare parte a conținutului organic al rocilor sedimentare rămîne împreună cu fracția minerală după aceste extracții. Această fracție insolubilă în solvenți, numită *kerogen* [22], poate fi separată prin îndepărtarea în trepte a tuturor celorlalți constituenți ai sedimentului.

Carbonații se îndepărtează prin dizolvare în acid clorhidric diluat iar cuarțul și silicații prin tratare cu acid fluorhidric. Pirita poate să fie

componentul care să deranjeze, deoarece ea este adeseori abundentă în sedimentele cărbunoase. Uneori ea poate să fie separată în lichide grele, alteori se recurge la reducerea ei cu granule de zinc în acid clorhidric.

Fracția organică insolubilă și după această tratare poate să fie contaminată cu mici cantități de zircon și alte minerale detritice asemănătoare. Pentru detalii asupra procedeului de analiză adecvat se recomandă articolele originale [23, 24 și 25], iar pentru separarea și determinarea diferitelor clase de compuși organici (hidrocarburi, acizi grași, aminoacizi etc.) se recomandă referințele 26, 27 și 28 din bibliografia menționată la acest capitol.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. JEFFERY P. G. and KIPPING P. J., *Analyst* (1963) **88**, 266.
2. BEAR I. J. and Thomas R. G., *Nature* (1964) **201**, 993.
3. JEFFERY P. G. and KIPPING P. J. *Analyst* (1962) **87**, 379.
4. SHAPIRO L. and BRANNOCK W. W., *Analyt. Chem.* (1955) **27**, 1796.
5. FAHEY J. J., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 950, p. 139, 1946.
6. SCHROTTER A. R., *Ber. Wien. Acad.* (1871) **63**, 471.
7. BORGSTRÖM L. H., *Zeit. Anal. Chem.* (1914) **53**, 685.
8. MORGAN G. T., *J. Chem. Soc.* (1904) **85**, 1001.
9. WATKINSON J. H., *Analyst* (1959) **84**, 661.
10. JEFFERY P. G. and WILSON A. D., *Analyst* (1960) **85**, 749.
11. RILEY J. P., *Analyst* (1959) **83**, 42.
12. READ J. I., *Analyst* (1972) **97**, 134.
13. SEN GUPTA J. G., *Anal. Chim. Acta* (1970) **51**, 437.
14. CARPENTER F. G., *Analyt. Chem.* (1962) **34**, 66.
15. ELLINGBOE J. L. and WILSON J. E., *Analyt. Chem* (1964) **36**, 435.
16. DIXON B. E., *Analyst* (1934) **59**, 739.
17. FROST I. C., *U.S. Geol Surv. Prof. Paper* 424-C, p. B-480, 1961.
18. SCHOLLENBERGER C. J., *Soil Science* (1927) **24**, 65.
19. FERRIS A. P. and JEPSON W. B., *Analyst* (1972) **97**, 940.
20. TOURTELOT H. A. and FROST I. C., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 525-D, p. D-73, 1966.
21. SMERAL J., *Pr. Vysk. Ustavu CS. Naft. Dolu. Publ.* (1965) **24**, 27.
22. FORMAN J. P. and HUNT J. M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1958) **15**, 170.
23. DOUGLAS A. G., EGLINTON G. and MAXWELL J. R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1969) **33**, 579.

24. NISSENBAUM A., BAEDECKER M. J. and KAPLAN I. R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1972) **36**, 709.
25. BROWN F. S., BAEDECKER M. J., NISSENBAUM A. and KAPLAN I. R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1972) **36**, 1 185.
26. KVENVOLDEN K. A., PETERSON E., WEHMILLER J. and HARE P. E., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1973) **37**, 2215.
27. MATHEWS R. T., IGUAL X. P., JACKSON K. S. and JOHNS R. B., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1972) **36**, 885.
28. BELSKY T. and KAPLAN I. R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1970) **34**, 257.

18. CLOR, BROM ŞI IOD

OCURENŢĂ

Numai în rare cazuri conţinutul de clor din roci magmatice ajunge la 1% greutate; de obicei el se găseşte în aceste roci în proporţii între 100 şi 1 000 ppm. În tabelul 17 sînt date conţinuturile medii de brom şi clor din unele roci silicatice după Selivanov [1]. Se observă că valorile raportului clor/brom sînt cuprinse între 100 : 1 şi 300 : 1. De notat, însă, că valorile pentru brom nu dau decît o indicaţie despre nivelul conţinuturilor la care ne putem aştepta că pot fi întîlnite în roci magmatice şi că, de fapt, ele sînt mai mari. Astfel Filby [2] indică conţinuturi de 0,25—0,84 ppm drept standarde geochimice, apropiate de cele estimate de Behne [3].

Tabelul 17. **Conţinuturile de clor şi brom din unele roci silicatice**

Tipul de rocă	Clor, ppm	Brom, ppm
Granit	330	1,6
Granodiorit	540	2,57
Sienit	400	1,07
Gabbro	200	2,00
Bazalt	260	2,67

Pentru iod, Goldschmidt menţionează conţinuturi de 0,2—0,3 ppm, determinate de G. Lunde din roci magmatice; aceste valori se apropie de cele estimate de Crouch [5], care a determinat conţinuturi de 0,04—0,2 ppm.

Nici bromul nici iodul nu formează minerale specifice în roci silicatice. În schimb astfel de minerale sînt cunoscute în zăcăminte de evaporite în Chile şi în alte ţări. Există un număr mic de minerale, foarte rare, în care bromul şi iodul sînt constituenţi majori, de exemplu marshitul — CuI, bromiritul — AgBr şi embolitul — Ag(Cl, Br).

În roci silicatice, clorul apare în principal în mineralele clorapatit, scapolit, sodalit, iar în zăcăminte metalifere, în cantităţi mici, apare în unele minerale rare, cum sînt fosgenitul, piromorfitul şi vanadinitul.

Ocurenţa principală a mineralelor de clor este în zăcăminte de evaporite, care conţin halit — NaCl, carnalit — $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ şi silvină — KCl. Halitul a fost semnalat şi în unele roci vulcanice şi în silicaţi alteraţi saturaţi în saramură.

Prezența acidului clorhidric gazos în gazele degajate din coșurile și fisurile vulcanice, ocurența clorurilor simple de metale alcaline și alte metale — NaCl, KCl, $FeCl_2$ etc. — indică abundența clorului în ultimele stadii ale activității magmatice. Dimensiunea mare a ionului clor (R= 1 800 pm) face dificilă explicația acomodării acestui element în rețelele silicatice și a concentrării lui în acest stadiu tardiv al diferențierii magmatice.

DETERMINAREA CLORULUI SOLUBIL ÎN APĂ

Existența clorului solubil în apă în cantități mai mari decît urme este, de regulă, un indiciu al prezenței halitului, calsilitului, carnalitului și altor minerale evaporitice în roca supusă analizei. Pentru a determina clorul solubil în apă, se încălzește pînă la fierbere o cantitate adecvată de probă de rocă timp de 30 minute, în circa 100 ml de apă, se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu porozitate mică, se spală reziduul cu apă caldă și se îndepărtează. Se adaugă la filtrat 5 ml de acid azotic concentrat și se precipită clorul cu soluție de azotat de argint, așa cum se arată în cele ce urmează pentru clorul solubil în acid.

DETERMINAREA CLORULUI SOLUBIL ÎN ACID

Multe dintre minaralele de clor se descompun complet prin încălzire cu acid azotic diluat. De aceea, dacă examenul petrologic nu indică prezența scopolitului și a altor minerale similare care se descompun greu este de preferat să se aplice acest procedeu, în locul celui folosit pentru determinarea clorului total, care este mai laborios. La descompunerea în acid azotic, se pot produce pierderi dacă acidul nu este diluat suficient și dacă încălzirea se prelungește peste timpul necesar.

Reactivi: *Soluție de azotat de argint.* Se dizolvă 5 g de azotat de argint în 100 ml de apă care conține 1 ml de acid azotic concentrat.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 2 g sau peste 2 g de probă de rocă fin măcinată într-un pahar de laborator de 150 ml, se adaugă 2 ml de acid azotic concentrat și 40 ml de apă. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se transferă pe o baie de abur. După ce efervescența s-a terminat complet, se fierbe timp de 2 minute (nu mai mult), apoi se lasă să se răcească. Se filtrează lichidul printr-o hîrtie de filtru cu porozitate mică

și se spală bine reziduul cu apă caldă. Se combină filtratul și apa de la spălare într-un pahar de 400 ml și se lasă să se răcească la temperatura camerei.

Se protejează paharul de acțiunea luminii, prin înfășurare în hîrtie neagră suficient de groasă sau prin acoperirea lui cu lac la exterior și se acoperă cu o sticlă de ceas. Se adaugă încă un ușor exces de soluție de azotat de argint și se mută paharul pe o baie de abur, pentru a se coagula clorura de argint precipitată. Se transferă paharul într-un vas de culoare închisă și se lasă peste noapte să se răcească. Se colectează precipitatul într-un creuzet mic de sticlă sinterizată de porozitate medie, cîntărit în prealabil, și se spală cu acid azotic 0,16 N. În final se spală de două ori cu apă rece se usucă într-un cuptor electric la temperatura de circa 150° și se cîntărește clorura de argint.

Note

1. Dacă cantitatea de clor solubil în acid din rocă este prea mică pentru a coagula, clorul se poate determina prin turbidimetrie cu un spectrofotometru sau prin compararea turbidității cu cea obținută prin adăugarea de soluție standard de clorură de sodiu într-o soluție acidă de azotat de argint.

2. Creuzetele de sticlă sinterizată se pot curăța cu o mică cantitate de soluție de amoniac concentrat, apoi cu apă, pentru a îndepărta sărurile de argint, acid azotic pentru a îndepărta petele de argint, și din nou cu apă pentru a înlătura acidul azotic.

DETERMINAREA CLORULUI TOTAL

Pentru determinarea clorului total, proba de rocă se topește cu carbonat alcalin iar clorul se precipită sub formă de clorură de argint din extractul apos acidizat. Determinarea se poate combina cu determinările sulfului, bariului, zirconiului, cromului și vanadiului, așa cum au arătat Bennett și Pickup [6].

Adăugarea de fondant de azotat de potasiu servește la creșterea fluidității topiturii și la oxidarea integrală a ferului feros prezent în proba analizată. O anumită parte din carbonatul de sodiu poate fi substituită cu carbonat de potasiu, pentru a reduce temperatura necesară topirii, iar pentru a ajuta descompunerea oxizilor minerali rezistenți se poate adăuga borax.

Reactivi: *Soluție de carbonat de sodiu pentru spălare.* Se dizolvă 10 g de carbonat anhidru de sodiu în 500 ml apă.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 2 g de probă de rocă fin pulverizată într-un creuzet mare și se amestecă cu 0,5 g azotat de potasiu și

10 g de carbonat anhidru de sodiu. Se topește conținutul din creuzet mai întîi deasupra unui bec Bunsen apoi pe un bec Merker, în total timp de 1 oră, apoi se lasă să se răcească. Se toarnă topitura în apă fierbinte conținînd 2 picături de etanol, pentru a reduce manganatul care se formează în timpul topirii. Se lasă să se răcească și se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală bine cu soluție caldă de carbonat de sodiu pentru spălare. Se înlătură reziduul. Se combină filtratul și lichidul rezultat de la spălare într-un pahar de laborator de 600 ml și se diluează cu apă pînă la circa 400 ml.

Se adaugă 2—3 picături de soluție indicator de roșu de metil, acid azotic 2N, pînă cînd se obține culoarea roșie a indicatorului, apoi se adaugă încă 1 ml în exces. Se agită bine, pentru a se îndepărta dioxidul de carbon care se eliberează. Se precipită clorul prezent în soluție și se continuă determinarea așa cum s-a arătat pentru clorul solubil în acid.

Notă. Avînd în vedere că precipitarea se face într-un volum suficient de mare și soluția este doar slab acidă, silicea nu va precipita. Dacă se dorește separarea silicei, ea trebuie colectată cu clorură de argint. Aceasta din urmă se poate dizolva apoi în puțină soluție de amoniac diluată fierbinte, filtrată de silice și reprecipitată prin adăugare de acid azotic diluat.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A CLORULUI

Colectarea și cîntărirea cantităților mici de clorură de argint care se obțin din roci conținînd 0,05% clor sînt operații dificile. Pentru astfel de roci adeseori se mai folosește un procedeu bitrimetric, care, însă, nu asigură precizia satisfăcătoare la conținuturi de clor sub 0,01%.

În literatura de specialitate sînt descrise mai multe procedee spectrofotometrice adaptate pentru roci care conțin cantități mici de clor.

Kuroda și Sandell [7] au descris un procedeu bazat pe formarea unei suspensii coloidale de sulfură de argint în soluție amoniacală apoasă. În acest scop, roca silicatică se topește cu carbonat alcalin, topitura se dizolvă cu apă, iar clorul prezent în filtrat sub formă de clorură de argint se determină prin procedeul care a fost prezentat mai înainte. Clorura de argint se colectează într-un mic creuzet de filtrare din sticlă sinterizată, se spală și se dizolvă într-un mic volum de soluție amoniacală. Se adaugă sulfură de sodiu și soluția se diluează la 10 ml, pregătindu-se pentru măsurări fotometrice.

Prin acest procedeu se pot determina cu acuratețe conținuturile mici de clor din roci silicatice, dar o limită mai inferioară este greu de realizat datorită dificultății de a recupera cantitățile foarte mici de clorură de argint precipitată.

Bergmann și Sanik [8] au descris un procedeu fotometric care nu prezintă o limită din acest punct de vedere. Ei au adăugat tiocianat de mercur la filtratul acidizat obținut după o topire alcalină. Ionii de clor prezenți înlocuiesc ionii de tiocianat, care devin deci liberi și formează tiocianat feric colorat roșu intens (nota 1). O variantă modificată a acestui procedeu a fost descrisă de Huang și Johns [9], folosind o soluție de probă de rocă preparată de ei pentru a determina fluorul (v. capitolul 23 — Determinarea fotometrică a fluorului fără distilare).

Reactivi: *Soluție ferică.* Se dizolvă 12 g de sulfat feriamoniacal — $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ în 100 ml de acid azotic 9M.

Soluție saturată de tiocianat de mercur. Se amestecă 0,35 g tiocianat de mercur — $Hg(CNS)_2$ cu 100 ml etanol 95%, se agită și se lasă să stea peste noapte pentru ca precipitatul să se sedimenteze.

Soluție standard de clorură de sodiu de bază. Se dizolvă 0,8242 g de clorură de sodiu anhidră în 500 ml de apă. Această soluție conține 1 mg Cl/ml.

Soluție standard de clorură de sodiu de lucru. Se diluează cu apă o parte alicotă de 5 ml din soluția de bază pînă la 500 ml. Această soluție conține 10 μg Cl/ml.

Mod de lucru. Se descompune proba de rocă și se obține clor în soluție de acid azotic diluat, așa cum se descrie la determinarea fotometrică a fluorului, în capitolul 23. Se transferă o alicotă de 10 sau 20 ml într-un balon gradat de 25 ml și se adaugă 2 ml de soluție de sulfat de feriamoniu și 2 ml soluție de tiocianat de mercur.

Se amestecă soluția, se diluează la volum și se amestecă din nou. Se măsoară densitatea optică a soluției în comparație cu apă în cuve de 1 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 460 nm. Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unei soluții reactive martor, preparată în același fel dar fără să conțină probă de rocă.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 2 pînă la 10 ml de soluție standard de clorură de sodiu (care conțin 20 pînă la 100 μg de clor) în baloane gradate de cîte 25 ml, fiecare diluîndu-se cu apă pînă la 20 ml. Se adaugă 2 ml de soluție de sulfat de feriamoniu și 2 ml de soluție de tiocianat de mercur, se diluează la volum și se amestecă bine. Se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții, așa cum s-a arătat anterior (vezi nota 2).

Note

1. Aceleași reacții dau bromul și iodul cu tiocianat de mercur, însă este puțin probabil că acestea sînt prezente în roci silicatice în cantități care să deranjeze determinarea clorului.

2. Graficul de etalonare construit pentru acest procedeu va fi controlat la fiecare nouă soluție de sulfat feriamoniacal cu tiocianat de mercur.

DETERMINAREA CLORULUI CU ELECTROD DE ION-SELECTIVI

Crearea electrozilor ion-selectivi a constituit premisa pentru noi metode de analiză și de adaptare a metodelor mai vechi pentru determinarea a mai multe elemente, între care clorul. Astfel, Haynes și Clark [10] au pus la punct un procedeu în care se folosește un electrod de clorură pentru a determina *activitatea* ionului de clorură printr-o metodă similară cu cea clasică, implicînd precipitarea clorurii de argint. Punctul de echivalență de la titrarea azotatului de argint se determină direct, prin măsurarea potențialelor de electrod ale argintului în exces cu un electrod de argint.

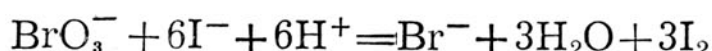
DETERMINAREA BROMULUI

Un procedeu de determinare a bromului din roci silicatice a fost pus la punct de Behne [3]. În acest procedeu, se folosește o cantitate de 1—2 g de probă de rocă. Aceasta se topește cu hidroxid de sodiu, iar topitura se dizolvă cu apă. Materialul insolubil se filtrează, iar filtratul se evaporă pînă la uscare, după ce în prealabil s-a convertit tot excesul de hidroxid la carbonat și bicarbonat de calciu, cu un exces de dioxid de carbon gazos. Sărurile uscate sînt extrase cu etanol, iar bromura de sodiu (și iodura) trec în soluția organică. Soluția etanolică este filtrată din carbonatul de sodiu, iar solventul este îndepărtat prin evaporare. Reziduul conține bromură care se transformă în bromat, prin oxidare cu hipoclorit, după relația



$$Br^- + 3\,HOCl = BrO_3^- + 3H^+ + 3Cl^-$$

Se adaugă apoi iodură de potasiu



$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ = Br^- + 3H_2O + 3I_2$$

eliberînd șase echivalenți de iod pentru fiecare echivalent de brom după metoda lui Van de Meulen [11]. Iodul eliberat se titrează cu o soluție standard de tiosulfat de sodiu în prezența molibdatului de amoniu (catalizator).

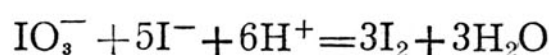
Pentru descompunere este preferabil să se utilizeze hidroxid de sodiu în loc de hidroxid de potasiu, deoarece bromura de sodiu este mai solubilă în etanol (11,8 g/l la temperatura de 30°) decît bromura de potasiu (3,2 g/l la aceeași temperatură).

Behne notează că din soluțiile standard de bromură se poate recupera numai aproximativ 90% brom. Avînd în vedere că procedeul de titrare Van der Meulen este cantitativ se poate presupune că pierderea de brom care are loc în faza de extracție, ipoteză pe care Behne nu a avut-o în vedere.

Iodul reacționează în același mod ca și bromul, astfel că rezultatele determinării vor include și iodul care eventual este conținut în proba de rocă analizată. Sensibilitatea metodei este de aproximativ 1 μg Br, ceea ce arată că procedeul nu dă rezultate în cazul silicaților care conțin sub 1 ppm Br. Pentru roci cu conținuturi sub 1 ppm se recomandă procedeul descris de Filby [12], în care este utilizată o tehnică a activării cu neutroni, realizînd o sensibilitate de 0,001 ppm Br.

DETERMINAREA IODULUI

Crouch [5] a descris un procedeu de determinare a iodului din roci silicatice bazat pe culoarea albastră dată de iodul liber cu amidon. Proba de rocă se descompune prin topire cu hidroxid de sodiu, iar iodul este izolat prin coprecipitare cu clorură de argint. Pentru oxidarea ionilor de iod sub formă de iodat se utilizează brom, iar iodatul rezultat este pus în reacție cu iodură de cadmiu pentru a pune iodul în libertate, conform ecuației:



$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Limita de detecție este de ordinul a 0,15 μg I, .ceea ce se implică necesitatea unor cantități mari de probe pentru majoritatea rocilor silicatice.

Shneider și Miller [13] au descris o metodă de determinare a iodului, folosind acțiunea catalitică a acestui element asupra reacției dintre ceriu(IV) și arseniu(III). Pentru aceasta, în prealabil, trebuie eliminate din soluție silicea și manganul. Sensibilitatea realizată a fost de 0,2 ppm I.

Grimaldi și Schnepfe au descris o metodă de determinare întrucîtva mai simplă, bazată pe extracția iodului elementar în tetraclorură de carbon. Proba se descompune prin sinterizare cu un amestec de carbonat de sodiu, carbonat de potasiu și oxid de magneziu. Iodura din extractul apos este oxidată în iodat cu ajutorul permanganatului alcalin și apoi redusă la iodură cu sulfat stanos. După ce se adaugă nitrit de sodiu și uree, se extrage iodul elementar în soluție de tetraclorură de carbon și se măsoară densitatea optică la o lungime de undă de 517 nm. Limita inferioară de detecție este de ordinul 1 ppm, ceea ce recomandă metoda ca adecvată pentru roci deosebit de bogate în iod.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SELIVANOV L. S., *Compt. Rend., Acad. Sci. U.R.S.S.* (1940) **28**, 809.
2. FILBY R. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1965) **29**, 49.
3. BEHNE W., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1953) **3**, 186.
4. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 605.
5. CROUCH W. H., Jr., *Analyt. Chem.* (1962) **34**, 1689.
6. BENNETT W. H. and PICKUP R., *Colon. Geol. Min. Res.* (1952) **3**, 171.
7. KURODA P. K. and SANDELL E. B., *Analyt, Chem.* (1950) **22**, 1 144.
8. BERGMANN J. G. and SANIK J., Jr., *Analyt. Chem.* (1957) **29**, 241.
9. HUANG W. H. and JOHNS W. D., *Anal. Chim. Acta* (1967) **37**, 508.
10. HAYNES S. J. and CLARK A. H., *Econ. Geol.* (1972) **67**, 378.
11. VAN DER MEULEN J. H., *Chem. Weekblad* (1931) **28**, 82.
12. FILBY R. H., *Anal. Chim. Acta* (1964) **31**, 434.
13. SHNEIDER L. A. and MILLER A. D., *Zhur. Anal. Khim.* (1965) **20**, 92.
14. GRIMALDI F. S. and SCHNEPFE M. M., *Anal. Chim. Acta* (1971) **52**, 181.

19. COBALT

OCURENȚĂ

Ocurența cobaltului în rocile magmatice a fost estimată de Unksov și Lodochnikova [1], care au analizat relația dintre conținuturile de cobalt și nichel raportate la conținutul de silice (fig. 28). Această relație a valorilor medii ignoră împrăștierea considerabilă a cobaltului în rocile granitice. Într-un studiu al geochimiei cobaltului, Carr și Turekian [2] demonstrează dependența conținuturilor de cobalt de conținutul de magneziu al rocilor granitice, observație făcută anterior și pentru rocile magmatice din America de către Sandell și Goldich [3]. Pentru rocile granitice, conținuturi de cobalt mai mici de 1 ppm sînt obișnuite, ele ajungînd la peste 10 ppm în cele care conțin peste 1 % Mg. Pentru rocile bazaltice s-au estimat conținuturi în jur de 50 ppm, de asemenea cu o mare împrăștiere a valorilor individuale.

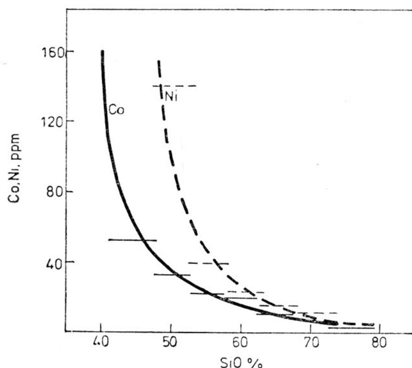


Fig. 28. Conținuturile de cobalt și nichel din roci silicatice.

Minerale de cobalt se întîlnesc rar și atunci cînd se găsesc sînt asociate cu mineralizații sulfitice; așa este, de exemplu, linneitul — $(Co, Ni)_3S_4$ și varietatea acestuia singenitul. Sulfurile minerale, între care pirita, blenda, pirotitul, pentlanditul, arsenopirita și alte minerale de arseniu, s-au dovedit a fi purtătoare de cobalt în unele zăcăminte.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

În general nu există dificultăți la determinarea colorimetrică a cobaltului din bazalte și alte roci similare [5, 6]. O grijă mai mare trebuie acordată la aplicarea acestor metode în cazul rocilor granitice, îndeosebi cînd acestea au conținuturi sub 1 ppm cobalt. Pentru rocile granitice au fost puse la punct metode de activare a neutronilor, bazate pe iradiere cu neutroni termici, urmate de o separare chimică înainte de calculare [7, 8].

Pentru determinarea cobaltului din roci bazice se folosesc frecvent metode spectrografice. Din rocile granitice și alte roci similare care au conținuturi foarte mici de cobalt, acesta nu poate fi detectat întotdeauna nici prin spectrografie.

La baza determinării fotometrice a cobaltului stă reacția acestuia cu tiocianat de amoniu. Se obține un compus de culoare albastră, care poate fi extras din soluție apoasă într-o soluție de alcool izoamilic. Această reacție numai cu tiocianat nu are suficientă sensibilitate pentru determinarea cobaltului din roci și minerale silicatice și carbonatice, dar dă rezultate satisfăcătoare în cazul sulfurilor minerale.

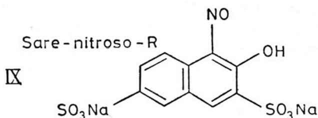
Cobaltul formează cu ditizona un complex de culoare roșu-violet, care poate să fie extras în tetraclorură de carbon sau soluție de cloroform pentru măsurarea fotometrică. Procedeul se folosește mai frecvent pentru a concentra cobaltul într-un volum mai redus de soluție, pentru a-l putea separa de alte cîteva metale. Garmichael și McDonald [5], apoi Radev și Grimaldi [11] au aplicat această metodă combinînd-o cu măsurarea fotometrică cu ajutorul unui reactiv separat care formează o culoare proprie. S-a constatat [12] că o concentrație excesivă de clorhidrat de hidroxilamină în soluție apoasă deranjează extracția cobaltului cu ditizonă, ducînd la o recuperare mai slabă a acestuia.

Se cunosc numai cîțiva reactivi fotometrici sensibili pentru cobalt. Unul dintre aceștia este sarea nitrozo-R, utilizată la analiza rocilor silicatice; un procedeu folosind acest reactiv, cu o extracție cu ditizonă este descris mai jos. Alți reactivi propuși pentru determinarea spectrofotometrică a cobaltului din silicați sînt CyDTA, 2-nitroso-1-naftol [13] și tiocianat cu tri-*n*-butilamină [14].

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU SARE NITROSO-R

Sarea nitrozo-R (sare disodică a acidului 1-nitroso-2-hidroxinaftalenă-3 : 6-disulfonic, fig. IX) reacționează cu cobaltul în soluție acidă, dînd un complex stabil colorat în roșu, solubil în soluție apoasă. Chiar reacti-

vul este colorat intens, avînd o apreciabilă absorbție de fond. Există procedee de reducere a acestei absorbții de fond, prin decolorarea reactivului cu acid azotic sau cu brom, dar se pot obține rezultate acceptabile pentru roci silicatice făcînd determinarea la o lungime de undă la care absorbția de fond este mult redusă. În privința lungimii de undă cea mai adecvată este necesar să se consulte articolul lui Sandel [15].



În procedeul pe care îl prezentăm mai jos [11] complexul de cobalt format cu reactivul se formează într-o soluție tampon fiartă de citrat-fosfat-borat, descrisă de McNaught [16]. Nichelul sau cobaltul extrase din soluția de rocă prin extracție cu ditizonă vor forma complecși colorați cu reactivul, dar aceștia se descompun prin fierbere în acid azotic.

Reactivi: *Soluție de acid citric.* Se dizolvă în apă 50 g de monohidrat de acid citric purificat și se diluează la 100 ml.

Soluție de acid citric 0,20 N. Se dizolvă 4,2 g de reactiv purificat (monohidrat) în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție de ditizonă. Se dizolvă 0,05 g de difeniltiocarbazonă în 100 g de tetraclorură de carbon. Se depozitează într-un frigider.

Soluție de sare nitrozo-R. Se dizolvă 0,05 g de reactiv în 100 ml apă.

Soluție tampon. Se dizolvă 6,2 g de acid boric, 35,6 g fosfat disodic heptahidrat și 20 g hidroxid de sodiu în apă și se diluează la 1 litru.

Soluție de cobalt standard de bază. Se dizolvă în apă 0,807 g de clorură de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) conținînd 2 ml de acid clorhidric concentrat și se aduce la semn într-un balon gradat de 1 l. Această soluție conține 200 μg Co/ml.

Soluție standard de cobalt de lucru. Se diluează 5 ml din soluția de bază pînă la 1 l, cu apă. Această soluție conține 1 g Co/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de rocă silicatică fin pulverizată într-o capsulă de platină (v. nota 1), se umezește cu apă și se adaugă 10 ml acid fluorhidric, 10 ml acid azotic și 4 ml acid percloric. Se acoperă capsula cu un capac de platină sau de polipropilenă și se lasă pe baia de apă 30 minute. Se clătește capacul și se dă la o parte, se transferă capsula pe o plită și se încălzește pentru a fumega acidul percloric. Se lasă să se răcească, se clătesc marginile laterale ale capsulei cu puțină apă și din nou se evaporă pentru degajarea acidului percloric. Din nou se clătesc pereții capsulei și se pune capsula pe plită, de această dată

evaporînd aproape pînă la uscare. Se va evita supraîncălzirea sărurilor umezite. Se adaugă 2—4 ml de acid clorhidric 6 N peste reziduu, apoi 10 ml de apă. Se pune pe baia de apă, unde se ține 1 sau 2 minute, pînă cînd se dizolvă toate sărurile solubile. Dacă rămîne un reziduu, acesta trebuie strîns și descompus așa cum se indică în nota 2.

Se evaporă soluția, dacă este necesar, astfel ca ea să poată fi diluată cu apă pînă la semn într-un balon. În acest stadiu s-ar putea să cristalizeze ceva clorură de sodiu sau perclorat de potasiu. Se lasă precipitatul să se depună, se pipetează o alicotă de 10 ml din soluție într-un mic pahar de laborator și se adaugă 5 ml de soluție concentrată de acid citric.

Folosind un *p*H-metru, se aduce *p*H-ul soluției la 9, prin adăugare de apă amoniacală. Se transferă soluția într-o pîlnie de separare de 60 ml și se adaugă 5 ml de soluție de ditizonă, se astupă pîlnia și se scutură energic pentru a extrage complexul de cobalt în soluția de tetraclorură de carbon. Se scurge stratul inferior de substanță organică și se extrage faza apoasă cu alte porții de soluție de reactiv cu ditizonă (în cantități de 5 ml), pînă cînd culoarea verde a fazei organice persistă după scuturare cel puțin timp de 1 min. De regulă sînt necesare pentru aceasta trei-patru porții de cîte 5 ml. Se înlătură stratul apos și se combină extractele organice.

Se pune din nou soluția organică în pîlnia de separare și se adaugă 5 ml de apă amoniacală diluată (1+99). Se scutură bine timp de 1 minut, se lasă să se depună și se transferă soluția organică într-un pahar de laborator de 50 ml. Se înlătură fracția apoasă. Se evaporă solventul de tetraclorură de carbon pe o baie de apă. Se adaugă peste reziduu 0,5 ml de acid sulfuric 20 N și între 0,25 și 0,5 g de acid percloric și se încălzește pe o plită pînă cînd se formează un lichid incolor, apoi se continuă evaporarea acizilor sulfuric și percloric, inclusiv picăturile care eventual s-au condensat pe peretele paharului.

Se adaugă 1 ml de acid clorhidric 6 N, cu care se umezesc pereții și fundul paharului. Se clătesc pereții cu o foarte mică cantitate de apă și se evaporă soluția pînă la uscare. Se desăvîrșește uscarea, îndepărtînd ultimele urme de apă și de acid într-un cuptor electric programat la temperatura de 140°. Se adaugă în pahar 1 ml de soluție de acid citric 0,2 M, apoi 1,2 ml din soluția tampon. Se agită soluția în timp ce se adaugă exact 2 ml de soluție reactivă de sare-nitroso-R. Se fierbe 1 minut, apoi se lasă să se răcească.

Se adaugă 1 ml de acid azotic la soluție și se fierbe din nou timp de 1 minut. Se răcește soluția și se transferă într-un balon cotat, aducîndu-se la semn cu apă distilată. Se măsoară apoi densitatea optică a acestei soluții în comparație cu a soluției martor, cu ajutorul unui spectrofotometru fixat la lungimea de undă de 475 nm. Soluția reactivă martor se prepară punînd 1 ml de soluție de acid citric 0,2 M la o cantitate de 1,2 ml soluție tampon, adăugînd exact 2 ml de soluție reactivă de sare nitroso-R și fierbîndu-se timp de 5 minute. Această soluție se răcește apoi, se mai fierbe 1 minut cu acid azotic, se răcește și se dilu-

ează la 10 ml într-un balon gradat, aşa cum s-a arătat pentru soluţia în care se dizolvă proba.

Etalonarea. Se preiau alicote de pînă la 30 ml de soluţie standard de cobalt conţinînd pînă la 3 μg cobalt în pahare de laborator de 50 ml. Se evaporă pînă la uscare pe o plită pentru a se îndepărta toate urmele de acid şi apoi se continuă aşa cum s-a arătat mai înainte la descrierea metodei, începînd cu adăugarea a 1 ml de acid citric 0,2 M şi 1,2 ml de soluţie tampon. Se construieşte curba relaţiei dintre densitatea optică a acestor soluţii şi conţinutul de cobalt din ele (fig. 29).

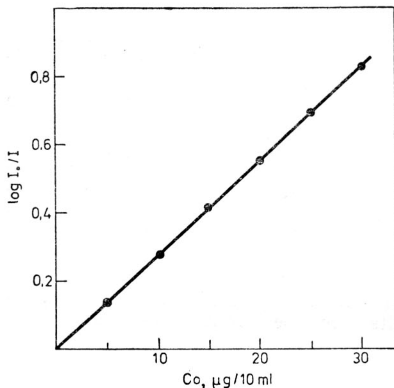


Fig. 29. Grafic de etalonare pentru cobalt, cu sare nitroso R (cuve de 1 cm, lungime de undă 475 nm).

Note

1. Dacă proba mai conţine ceva material organic ea trebuie calcinată timp de cîteva minute la o temperatură de 700—800°C înainte de a fi umezită cu apă.

2. Orice reziduu trebuie colectat cu grijă, spălat cu puţină apă, uscat, calcinat şi topit cu o cantitate minimă de carbonat anhidru de sodiu. Topitura se dizolvă în puţin acid clorhidric 6 N şi se adaugă la soluţia principală în care s-a dizolvat roca.

DETERMINAREA COBALTULUI CU TIOCIANAT ŞI TRI-*n*-BUTILAMINĂ

Acest procedeu se bazează pe formarea şi extracţia reactivului tri-*n*-butilamoniu tetratiocianatocobalt (III), descris în detaliu de Stanton et al. [14], pe baza unei lucrări mai vechi a lui Zeigler et al. [17]. Deşi extracţia cobaltului este completă în intervalul de *p*H de 1-5,2, adăugarea de hexametafosfat de sodiu pentru a masca urmele de fer din soluţia apoasă restrînge *p*H-ul la care are loc extracţia completă a acestui element la intervalul 4,5—5,2. Cuprul care este, eventual, prezent în soluţia de rocă este redus de clorhidratul de hidroxilamină prezentă în soluţia tampon, astfel că nu mai produce interferenţă. Nici un alt metal

extras cu ditizonă nu interferă cu cobaltul în timpul determinării, decît dacă este prezent în cantități mai mari decît cele existente de regulă în rocile silicatice. În aceste intervale de concentrare în soluție a complexului de cobalt se respectă legea Beer-Lambert, obținîndu-se o curbă de etalonare de forma unei drepte.

Reactivi: *Soluție tampon.* Se dizolvă 100 g de citrat trisodic și 5 g de clorhidrat de hidroxilamină în 400 ml apă, se adaugă apă amoniacală pînă cînd soluția devine alcalină cu albastru de timol. Se face extracția cu volume succesive de soluție de ditizonă 0,015% pînă cînd nu se mai produce o reacție; apoi se elimină ditizona din soluția apoasă prin extracții succesive cu cloroform. În final se fac extracții cu trei porții de cîte 20 ml de tetraclorură de carbon, se aduce *p*H-ul la o valoare între 10,8 și 11 cu apă amoniacală, apoi se diluează pînă la 500 ml cu apă.

Soluție de ditizonă. Se dizolvă 0,015 g de difenilcarbazonă pură pentru analiză în 100 ml de tetraclorură de carbon. Se păstrează în refrigerator pînă cînd se folosește.

Soluție de acetat de sodiu și tiocianat de potasiu. Se dizolvă 75 g de acetat de sodiu trihidrat și 2,5 g clorhidrat de hidroxilamină în apă conținînd 50 ml de acid clorhidric și se diluează la 25 ml cu apă. Se dizolvă, de asemenea, 17,5 g de tiocianat de potasiu în apă și se diluează la 250 ml. Cînd este nevoie să se întrebuințeze se amestecă volume egale din cele două soluții; *p*H-ul la care trebuie să se ajungă este de 4,9—5,1.

Soluție de hexametafosfat de sodiu. Se dizolvă 15 g de hexametafosfat în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție de tri-n-butilamină. Se amestecă benzen, alcool amilic (v. nota 1) și tri-*n*-butilamină în proporții de 7 : 2 : 1, cantitativ după necesități.

Soluție standard de cobalt de lucru. Folosind 0,2 g de acid clorhidric 0,2 N, se diluează 25 ml de soluție de bază pînă la volumul de 1 l într-un balon gradat. Această soluție conține 5 μg Co/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de probă de rocă fin măcinată (v. nota 2) într-un creuzet de platină, se umezește cu apă și se adaugă 20 ml acid fluorhidric și 3 ml acid percloric. Se acoperă creuzetul lăsînd o mică deschidere și se lasă soluția peste noapte să se evapore pe o baie de apă. A doua zi se transferă pe o plită și se încălzește pentru a elimina acidul percloric. Reziduul rezultat se încălzește cu 3 ml de acid clorhidric 6 N și 10—15 ml de apă, apoi se transferă (atît soluția cît și reziduul) într-un pahar de 50 ml și se lasă pe o baie de apă pînă cînd toate sărurile solubile s-au dizolvat, apoi se dă la o parte și se lasă să se răcească (v. nota 3).

Se adaugă 25 ml de soluție tampon de citrat de sodiu și se transferă într-o pîlnie de separare de 150 ml. Se extrag metalele care reacțio-

nează cu porții de cîte 5 ml de soluție de ditizonă pînă cînd nu se mai produce nici o reacție, colectînd fazele de tetraclorură de carbon într-o altă pîlnie de separare. Înainte de a înlătura faza apoasă, se controlează *p*H-ul; dacă acesta este sub 8, 9 se corectează, în sensul creșterii valorii lui, adăugînd soluție de amoniac și făcînd încă o extracție cu porție de 5 ml de soluție de ditizonă. În cea de a doua pîlnie se desăvîrșește separarea extractelor de tetraclorură de carbon de faza apoasă care o mai însoțește, transvazînd stratul organic într-un pahar de laborator de 100 ml. Se spală pîlnia de separare cu tetraclorură de carbon și se colectează apa de spălare în pahar.

Se evaporă extractele combinate pînă la uscare pe o baie de apă, apoi se adaugă 2 ml acid sulfuric și 1 ml acid percloric. Se acoperă paharul și se încălzește pe o baie de nisip pînă cînd lichidul se decolorează, apoi se dă la o parte capacul de sticlă și din nou se evaporă pînă la uscare. Reziduul se dizolvă prin încălzire lentă cu 3 ml de acid clorhidric 0,6 N și se transferă într-un balon gradat de 10 ml. Se aduce la semn cu apă distilată și se amestecă bine. În afară de determinarea cobaltului, soluția poate să fie utilizată pentru a determina cadmiul, cuprul, plumbul, nichelul și zincul [14].

Pentru a determina conținutul de cobalt din soluția în care a fost dizolvată roca de analizat, se transferă 3 ml într-un tub sau flacon ce pot să fie astupate, se adaugă 5 ml de soluție amestec de acetat de sodiu și tiocianat de potasiu, 1 ml de soluție de hexametafosfat de sodiu și 4 ml soluție de tri-*n*-butilamină. Se astupă tubul sau flaconul și se agită puternic timp de 1 min. Se lasă să se separe fazele, se îndepărtează stratul de benzen, se filtrează și se aruncă apa care eventual se mai separă, iar restul conținutului se transferă într-o cuvă de 1 cm a spectrofotometrului. Se măsoară densitatea optică a extractului în comparație cu benzenul pur la lungimea de undă de 625 nm și se determină conținutul de cobalt prin raportare la curba de etalonare (v. nota 4). Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a soluției reactive martor, preparată în același mod ca și soluția în care s-a dizolvat roca dar fără aceasta.

Etalonarea. Se pipetează părți alicote de 0—10 ml soluție standard de lucru, conținînd 0—50 μg de cobalt în pahare de laborator de 50 ml. Se evaporă soluțiile pînă la uscare, se adaugă 3 ml de acid clorhidric 0,2 N în fiecare și se încălzesc pentru a dizolva reziduurile. Se transferă în tuburi sau flacoane care pot fi astupate, se adaugă 5 ml de soluție de acetat de sodiu și tiocianat de potasiu, 1 ml soluție de hexametafosfat de sodiu și 4 ml de tri-*n*-butilamină și se extrage complexul de cobalt după procedeul descris mai sus. Se măsoară densitățile optice ale extractelor la 625 mm în cuve de 1 cm și se construiește curba relației dintre densitatea optică și concentrația de cobalt.

Note

1. Zeigler et al. [17] sugerează să se folosească alcool izoamilic pur, dar atunci cînd se utilizează acest reactiv la determinarea cobaltu-

lui din roci moi și din sedimente Stanton și McDonald [18] susțin că se poate folosi atît alcool n-amilic cît și alcool izoamilic.

2. Pentru material de rocă bazică se folosește numai 0,5 g de probă.

3. Reziduul insolubil care eventual mai rămîne în acest stadiu trebuie colectat, spălat cu apă, calcinat, topit cu puțin carbonat de sodiu, dizolvat, în acid clorhidric diluat și adăugat la soluția de rocă luată în analiză.

4. Cantități ceva mai mici de cobalt se pot estima vizual prin comparație cu o serie de etaloane preparate din 0,25—4,5 μg cobalt. Acestea și soluția cu proba de analizat trebuie preparate așa cum s-a arătat mai sus la descrierea metodei, dar folosind numai 0,5 ml de soluție reactivă de tri-n-butilamină.

SEPARAREA PRIN SCHIMBĂTORI DE IONI ȘI DETERMINAREA CU CyDTA

Rășinile schimbătoare de anioni pot fi folosite convenabil la separarea și concentrarea unui număr mic de ioni metalici care apar în roci silicatice. Cobaltul este un element care poate să fie separat pe această cale, putînd fi determinat apoi prin măsurarea fotometrică a complexului de cobalt (III) de culoare violetă cu EDTA sau CyDTA. La concentrațiile care se întîlnesc obișnuit se respectă legea Beer-Lambert (fig. 30).

Roca silicatică de analizat se descompune prin evaporare cu acid fluorhidric și acid azotic, în modul uzual, iar excesul de acid azotic se îndepărtează prin evaporare pînă la uscare. Azotații de metale și oxizii se transformă în clorură cu ajutorul acidului clorhidric, iar soluția de clorură se transferă într-o coloană scurtă cu o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică, cum este rășina Dowex 1×8, care în prealabil se spală cu acid clorhidric 9M. Manganul, titaniul, aluminiul, calciul, magneziul și metalele alcaline sînt eluate din coloană folosind trei volume de coloană de acid clorhidric 9M. Cobaltul prezent în proba ce se analizează se recuperează apoi prin eluție cu patru volume de co-

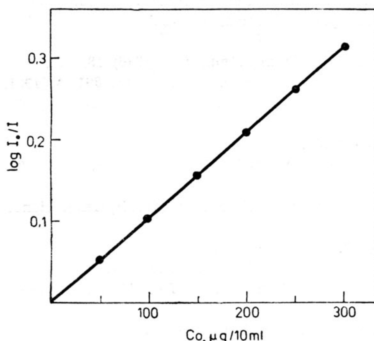


Fig. 30. Grafic de etalonare pentru cobalt.

loană de acid clorhidric 5M (La nevoie, ferul, zincul și cadmiul pot fi recuperate și ele prin eluție cu acid clorhidric mai diluat).

Eluatul care conține cobalt se evaporă pînă la uscare iar reziduul se dizolvă într-o soluție tampon de acid acetic și acetat de sodiu (valori maxime ale densității optice s-au obținut în intervalul de *p*H de la 1,5 la 7). Apoi se adaugă un exces de CyDTA, urmat de apă oxigenată pentru a oxida Co(II) în Co(III), apoi soluția se fierbe pentru a desăvîrși formarea complexului. După răcire, soluția poate fi diluată cu apă la 10 ml și i se poate măsura densitatea optică la 545 nm.

Coeficientul de extracție molară a complexului CyDTA-cobalt(III) a fost estimat la 305 19; de aceea, este important să se folosească o porție de probă de rocă de cel puțin 1 g sau chiar mai mare atunci cînd conținutul de cobalt este mai mic de 50 ppm și să se mențină la minimum volumul final de soluție. Metoda nu este adecvată pentru roci acide sau alte roci care conțin sub 10 ppm cobalt. EDTA dă un complex similar cu Co(III), dar pentru măsurarea densității optice se recomandă o lungime de undă de 520 nm [20].

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. UNKSOV V. A. and LODOCHNIKOVA N. V., *Geokhimiya* (1961) No. 9, 732.
2. CARR M. H. and TUREKIAN K. K., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **23**, 9.
3. SANDELL E. B. and Goldich S. S., *J. Geol.* (1943) **51**, 99 and 167.
4. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 668.
5. CARMICHAEL I. and McDONALD A. J., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **22**, 87.
6. LODOCHNIKOVA N. V., *Informatsionnyi sbornik VSEGEI* (1956) No. 3.
7. SMALES A. A., MAPPER D. and WOOD A. J., *Analyst* (1957) **82**, 75.
8. TUREKIAN K. K. and CARR M. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **24**, 1.
9. AHRENS L. H. and TAYLOR S. R., *Spectrochemical Analysis*, Pergamon, Oxford, 1961, p. 227.
10. YOUNG R. S. and HALL A. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1946) **18**, 264.
11. RADER L. F. and GRIMALDI F. S., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **391** A, 1961.
12. CARMICHAEL I. and McDONALD A. J., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **25**, 189.
13. CLARK L. J., *Analyt. Chem.* (1958) **30**, 1 153.
14. STANTON R. E., McDONALD A. J. and CARMICHAEL I., *Analyst* (1962) **87**, 134.
15. SANDELL E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience (3 rd ed.), 1959, p. 420.
16. McNAUGHT K. J., *Analyst* (1942) **67**, 97.
17. ZEIGLER M., GLEMSER O. and PREISLER E., *Mikrochim. Acta* (1956) p. 1526.
18. STANTON R. E. and McDONALD A. J., *Trans, Inst. Min. Metal.* (1961—2) **71**, 511.
19. JACOBSEN E. and SELMER-OLSEN A. R., *Anal. Chim. Acta* (1961) **25**, 476.
20. GUIFFRE L. and CAPIZZI M., *Ann. Chim. Roma* (1961) **51**, 558.

20. CROM

OCURENȚĂ

Ocurența cromului în roci silicatice a fost studiată de Goldschimidt [1] care a conchis că acest element este prezent în cantități mari în rocile magmatice care cristalizează la începutul diferențierii magmei, cum sînt rocile olivinice, și în cantități mai mici (de la circa 1 000 la 5 000 ppm) în piroxenite. Tabelul 18 arată domeniile conținuturilor cristalatelor tîrzii, care conțin cantități de crom din ce în ce mai mici.

Tabelul 18. **Conținuturile de crom din unele tipuri de roci**

Tipul de rocă	Conținut de crom, ppm
Peridotit	3 400
Gabbro	340
Diorit	68
Granit	2
Sienit nefelinic	0,7

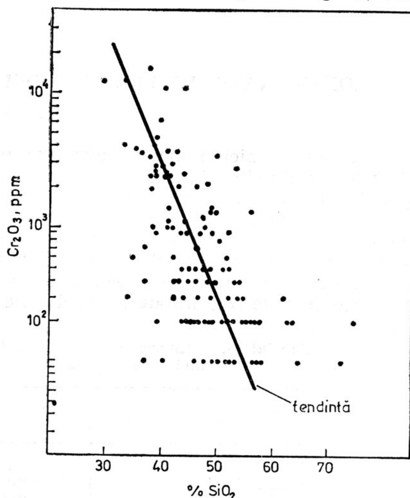


Fig. 31. Conținuturile de crom ale rocilor silicatice magmatice.

Fröhlich [2] a ajuns la concluzia că conținutul de crom din rocile eruptive variază invers cu conținutul de silice. De notat că abateri peste media valorilor conținuturilor de crom în funcție de conținutul în silice sînt considerabile, așa cum rezultă din fig. 31, în care sînt proiectate pe o diagramă conținuturile din 118 roci magmatice, aproape toate din Marea Britanie [3, 4]. Rezultatele celor 505 analize

complete efectuate au fost notate astfel: „urme", „nedetectat" și „0,00%" pentru 79 analize, în care au preponderență roci acide și alte roci cu conținuturi ridicate de silice. Nu a fost înregistrat conținutul de crom din restul de 308 analize, multe dintre ele fiind efectuate anterior.

Cea mai mare parte a cromului prezent în roci silicatice bogate în crom este conținută în minerale accesorii, îndeosebi în cromit și magnetit cromifer. Alte minerale întîlnite în unele dintre aceste roci sînt uvarovitul (granat de crom), fuchsitul (mică cromiferă) și tawamavitul (epidot cu crom). Datorită ușurinței cu care Cr^{3+} poate să înlocuiască Fe^{3+}, cea mai mare parte din cromul prezent în diferențiatele magmatice inițiale este încorporată în mineralele feromagneziene cristalizate în aceste faze ale cristalizării magmatice. Totuși, așa cum a remarcat Ringwood [5], cromul poate să intre în complecșii care formează rețelele cristaline și să se concentreze în stadiile tardive ale cristalizării magmatice.

În roci sedimentare au fost semnalate conținuturi ridicate de crom în unele bauxite și minereuri sedimentare de fier. Rocile carbonatice conțin foarte puțin crom.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Nu există nici o metodă adecvată pentru determinarea cromului din toate rocile silicatice, al căror conținut de crom poate să varieze de la mai puțin de 1 ppm pînă la 10% sau chiar mai mult (în unele norite). Pentru a acoperi acest larg domeniu de conținuturi se utilizează trei metode fotometrice: metoda bazată pe culoarea pe care cromul o dă cu EDTA, culoarea cromatului alcalin și culoarea cu difenilcarbazidă. Intervalele de conținuturi pentru care se folosește, de regulă, fiecare dintre aceste metode sînt arătate în tabelul 19.

Tabelul 19. **Intervale de aplicabilitate a metodelor fotometrice la determinarea cromului**

Metoda	Intervalul de conținuturi de Cr pentru care este indicată
EDTA	0,5 pînă la 10%
Cromat alcalin	10 ppm pînă la 5%
Difenilcarbazidă	0,5 ppm pînă la 200 ppm

Toate cele trei metode se aplică după ce în prealabil cromul a fost separat de alte elemente prezente în roca silicatică supusă analizei, ceea ce, de obicei, se realizează prin topirea probei cu un fondant alcalin adecvat, adeseori conținînd un agent de oxidare, și dizolvînd topitura

cu apă. Ca agenți de descompunere au fost recomandați carbonat de sodiu, carbonat de sodiu cu azotat de potasiu, clorat de potasiu, oxid de magneziu, hidroxid de potasiu și peroxid de sodiu. Chiar cînd se utilizează peroxid de sodiu o mică parte din proba de rocă supusă analizei poate să rămînă neatacată și, pentru că acest reziduu poate conține o proporție apreciabilă de minerale cromifere, se recomandă ca el să fie retratat. Chiar cînd descompunerea probei este completă, o mică parte din crom poate să rămînă în reziduul insolubil în apă, în ciuda spălării intense a reziduului cu soluție diluată de carbonat de sodiu. O astfel de pierdere de crom, care în general este estimată la 1%, a fost demonstrată [6] la o probă de fuchsit de la Nakirolo (Uganda) care conținea 1,57% crom total și la un specimen de antophillit de la South Harris (Scoția) care conținea 0,37% crom total. Ambele probe au putut fi descompuse cu ușurință prin topire cu carbonat de sodiu și azotat de potasiu, dar, cu toate acestea, reziduul rămas după diluarea topiturii în apă s-a constatat că conține echivalentul a 0,015 și respectiv 0,004% din conținutul probei.

Pentru multe cazuri este suficientă o singură topire, urmată de o extracție din soluție apoasă. Trebuie, totuși să devină o practică curentă examinarea reziduului rezultat de la extracție, pentru a avea certitudinea că toate mineralele rezistente de titaniu sînt descompuse.

Procedeul mai vechi de separare a cromului și vanadiului, împreună cu alte elemente similare (cum sînt molibdenul și wolframul), prin precipitare cu azotat mercuros, este folosit mai rar în prezent.

DETERMINAREA CROMULUI CU EDTA

Atît acidul etilendiamintetraacetic (EDTA) cît și acidul ciclohexandiamintetraacetic (CyDTA) reacționează cu cromul (III), formînd complecși colorați în violet, care pot să fie folosiți în determinarea fotometrică. Complecșii formați au absorbanțe molare similare și absorbții maxime la aceeași lungime de undă, anume la 540 nm (fig. 32).

CyDTA este un reactiv relativ scump, astfel că nu există nici un motiv ca el să fie preferat reactivului EDTA, care este mai ieftin și mai ușor de procurat.

Reacția cromului (III) cu EDTA este de o importanță deosebită pentru determinarea cromului care este prezent sub formă de constituent major în minerale, cum este cazul cromitului; de adăugat că această reacție se folosește cu succes și pentru unele roci și minerale silicatice care conțin 1% crom (sau mai mult). Limita inferioară, sub care este necesar ca în prealabil să se elimine silicea, pare să fie de ordinul a 0,2% Cr; sub 0,5% este de preferat procedeul bazat pe măsurarea culorii galbene a soluțiilor de cromat alcalin.

Toate rocile silicatice se pot descompune prin sinterizare sau topire cu peroxid de sodiu, urmată de extracția topiturii cu apă. La filtrare, cromatul alcalin se separă de fer și de urmele eventuale de cobalt, cupru și nichel, care, de asemenea, formează complecși colorați cu EDTA.

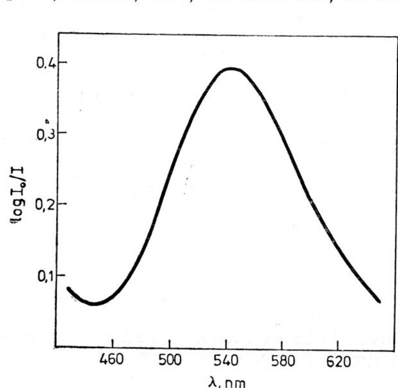


Fig. 32. Spectrul de absorbție al complexului crom-EDTA (cuve de 4 cm, 2,5 mg Cr/100 ml).

Aluminiul și alte elemente care formează cu EDTA complecși incolori, nu deranjează determinarea, cu condiția ca tot timpul să existe un exces de complexon. Silicea nu deranjează nici ea, decît la precipitarea din soluție, impunînd o limită de circa 0,3 g de material de probă care poate să fie luată în analiză.

Pentru topire se pot folosi creuzete de fer sau zirconiu; se vor evita creuzete de nichel, deoarece acestea pot să conțină cantități apreciabile de crom, parte din acesta putînd trece în soluție și să indice conținuturi mai mari, în special cînd se folosește peroxid de sodiu pentru descompunere. Creuzetele de zirconiu pot să conțină și ele puțin crom, însă atacul creuzetului este cu totul neînsemnat, încît cromul care s-ar adăuga la filtrat pe această cale poate să fie ignorat, de regulă.

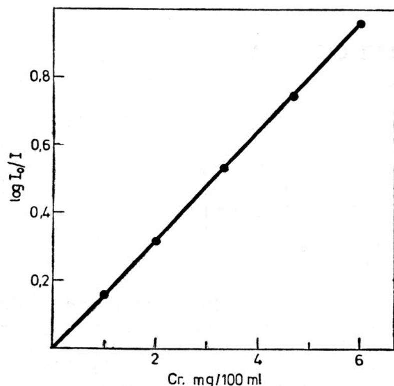


Fig. 33. Grafic de etalonare a cromului cu EDTA (cuve de 4 cm, lungime de undă 540 nm).

Cromatul alcalin format în timpul sinterizării sau topirii este redus la crom(III) la un *p*H între 4 și 5 cu ajutorul sulfitului de sodiu, iar complexul cu EDTA se formează apoi prin fierberea soluției cu un exces de reactiv timp de minimum 20 minute. O dată format, complexul este foarte stabil, iar soluțiile se supun legii Beer-Lambert la concentrații de pînă la cel puțin 12 mgCr/100 ml, adică 120 ppm (fig. 33).

Reactivi: *Peroxid de sodiu*

Soluție tampon. Se dizolvă 10,5 g de acetat de sodiu trihidratat și 10 ml de acid acetic glacial în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție EDTA. Se dizolvă 1 g de sare disodică a acidului etilendiamintetraacetic în 100 ml apă.

Soluție de sulfit de sodiu. Se dizolvă 1 g de sulfit de sodiu hidratat în 100 ml apă. Se prepară proaspătă la fiecare săptămînă.

Soluție etalon de crom de bază. Se dizolvă în apă 0,3734 g de cromat anhidru de potasiu și se diluează la 100 ml într-un balon gradat. Această soluție conține 1 mg Cr/ml.

Soluție etalon de lucru. Se diluează 50 ml de soluție de bază la 250 ml cu apă și se transferă într-un balon curat și uscat de polietilenă. Această soluție conține 200 μg Cr/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,2—0,3 g de pulbere de probă silicatică într-un creuzet mic de zirconiu, se amestecă cu 0,6—1 g de peroxid de sodiu, și se sinterizează la temperatura de 550° într-un cuptor electric sau se topește deasupra unui arzător cu gaz. Se așază creuzetul culcat într-un mic pahar, se acoperă cu o sticlă de ceas și se adaugă suficientă apă pentru a acoperi topitura. Se încălzește încet, pînă cînd topitura se dezintegrează complet, apoi se clătește creuzetul și se dă la o parte. Se fierbe soluția încet timp de circa 10 minute, pentru a se descompune excesul de peroxid, și se filtrează pe o hîrtie de filtru rezistentă. Se spală reziduul de cîteva ori cu cantități mici de soluție diluată de carbonat de sodiu și se lasă la o parte filtratul.

Se trece reziduul din nou în pahar prin spălare cu un jet de apă, se mai adaugă apă, pentru a se ajunge la un volum total de circa 50 ml și se adaugă acid clorhidric concentrat, încălzind, dacă este necesar, pentru ca tot materialul solubil să treacă în soluție. Dacă atacul inițial al mineralului a fost complet, în soluția acidă nu se vor observa particule granulare de culoare închisă, astfel că soluția se poate da la o parte. Dacă se discern granule înnegrite, acestea se colectează pe o mică bucată de hîrtie de filtru, se spală cu apă, se calcinează în creuzetul de zirconiu care s-a folosit anterior la topire și se topește cu puțin peroxid de sodiu, se extrage cu apă, se fierbe și se filtrează ca mai înainte. Se combină cele două filtrate alcaline și, dacă este necesar, se reduce volumul prin evaporare la 75—80 ml.

Folosind un *p*H-metru sau hîrtie de *p*H, se corectează *p*H-ul soluției în intervalul 4 pînă la 5 cu acid clorhidric, se adaugă 5 ml de soluție tampon de acetat, 5 ml de soluție EDTA și 5 ml soluție de sulfit de sodiu. Se adaugă cîteva granule de alumină topite, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se fierbe încet timp de circa 30 min. În prezența cromului, soluția capătă treptat culoare violet, de regulă în primele 5 minute de la începerea fierberii. După 30 min., soluția se răcește și se diluează la volum, cu apă, într-un balon gradat de 100 ml.

Se prepară, de asemenea o soluție reactivă martor, în același mod fără să se introducă în ea pulbere de probă care face obiectul analizei.

Se măsoară densitatea optică a soluției de rocă comparativ cu aceea a soluției reactive martor, în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 540 nm. Se calculează conținutul de crom al soluției de rocă cu ajutorul curbei de etalonare, sau folosind un factor de etalonare.

Etalonarea. Pentru a obține curba de etalonare, se pipetează părți alicote de 5—30 ml de soluție standard conținînd 1—3 mg de crom în pahare de laborator separate de cîte 150 ml. Se diluează fiecare pînă la circa 5 ml și se adaugă soluție tampon de acetat și soluții de EDTA și de sulfit de sodiu, apoi se continuă cum s-a arătat mai înainte (la descrierea metodei). Se construiește apoi curba pe diagrama din fig. 33.

DETERMINAREA SUB FORMĂ DE CROMAT ALCALIN

Acest procedeu prezintă avantajul că o dată ce s-a făcut separarea sub formă de cromat alcalin, nu mai este necesară o altă operație decît diluația la volumul dorit. Soluțiile de cromat prezintă maximum de absorbție a luminii la lungimea de undă de 370 nm (fig. 34) pentru intervalul de concentrații de cel puțin pînă la 12 ppm se obține o curbă de etalonare de forma unei drepte (fig. 35). Dacă se folosește un fotometru sau un absorțiometru cu filtre violete, măsurătoarea se face la limita zonei de absorbție și se poate obține o curbă de etalonare; în acest caz sensibilitatea este mult redusă.

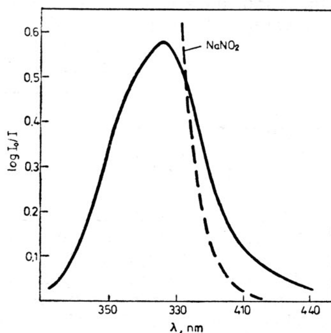


Fig. 34. Spectrul absorbției cromatului alcalin și al soluțiilor de azotit.

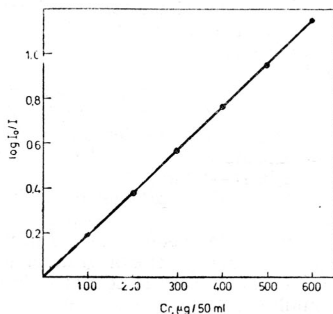


Fig. 35. Grafic de etalonare pentru crom sub forma cromatului alcalin (cuve de 1 cm, lungime de undă de 370 nm).

Culori galbene similare dau și uraniul și ceriul, dar aceste elemente numai în cazuri rare sînt prezente în cantități suficiente pentru a interfera și deranja determinarea. În soluție coloidală și ferul poate să imprime o culoare galbenă soluției în care este dizolvată proba de rocă, dar aceasta se poate evita prin fierberea soluției de rocă pe o baie de abur, lăsarea ei peste noapte și filtrarea la rece. Și elementul platină introdus în soluție din creuzet este considerat ca o sursă de interferență în determinări. Această contaminare se poate limita prin reducerea la minim a agentului de oxidare care se adaugă la topirea alcalină și folosind pentru descompunere o temperatură cît mai joasă posibilă. Platina care eventual mai intră în soluție se îndreaptă prin fierberea topiturii cu apă conținînd puțin alcool. Un adaos de puțin borax în topitură ajută la descompunerea mineralelor cromifere mai rezistente, cum sînt magnetitul și cromitul.

Unele hîrtii de filtru conțin o mică cantitate de materie organică ce poate conduce la apariția culorii galbene a filtratului în soluțiile alcaline care se folosesc. Interferența care se produce pe această cale poate să fie evitată cu ușurință spălînd fiecare hîrtie de filtru cu o soluție de carbonat alcalin înainte de a fi întrebuințate.

Excluderea completă a agentului de oxidare poate conduce la o slabă recuperare a cromului din unele roci silicatice, în special din cele care sînt bogate în fer feros [7]. De obicei se adaugă azotat de potasiu la topire, însă nitritul alcalin care se formează în timpul topirii se absoarbe puternic la lungimea de undă folosită (fig. 34) astfel că dacă acesta nu este distrus complet vor rezulta valori mari ale densității optice. Interferența nitritului se poate evita măsurînd soluțiile cu un absorțiometru dotat cu un filtru violet de gelatină (care are emisia maximă la circa 430 nm), așa cum au arătat Bennet și Pickup [7].

Astfel de procedee sînt cu mult mai puțin sensibile decît cele în care se folosește un spectrofotometru potrivit la lungimea de undă de 370 nm. Pentru a evita interferența dată de nitrit, Rader și Grimald [8] au folosit clorat de potasiu pentru a desăvîrși oxidarea rocii supusă analizei. O variantă a acestui procedeu este descrisă mai jos.

Multe dintre metodele de determinare a cromului folosesc ca procedeu de descompunere a probei topirea deasupra unui arzător cu gaz. S-a constatat, însă, că creuzetele de platină sînt într-o măsură apreciabilă poroase (permeabile) pentru gazele de la arzător și că nu întotdeauna are loc o oxidare pînă la cromat. Din acest motiv, se recomandă folosirea unui mic cuptor electric cu muflă. În acest caz trebuie să evite o încălzire prea rapidă, în special în primul stadiu al atacului, cînd se eliberează dioxidul de carbon, care poate avea drept consecință pierderi de material și deteriorarea cuptorului. Un indiciu bun că s-a realizat o topire corespunzătoare, cu oxidarea completă, este culoarea verde a topiturii după răcire (ca rezultat al oxidării manganului în manganat). Fenomenul este deosebit de evident în cazul rocilor bazice și al altor roci care conțin mult mangan, dar, de regulă, poate să fie constatat și la roci granitice

sau de altă compoziție. Cînd nu se obține această culoare verde, se mai poate adăuga o cantitate clorat de potasiu și să se continue topirea.

Reactivi: *Clorat de potasiu*

Sticlă de borax pulverizată

Soluție de carbonat de sodiu pentru spălare. Se dizolvă 10 g de carbonat de sodiu anhidru în 500 ml apă.

Soluție standard de crom de lucru. Se diluează 20 ml de soluție martor (vezi procedeul prezentat anterior) pînă la 1 l, într-un balon gradat și se transferă imediat într-un flacon de polietilenă curat și uscat. Această soluție conține μ 20 μg Cr/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de probă de rocă fin măcinată într-un creuzet de platină și se amestecă cu 5 g de carbonat de sodiu anhidru și 0,5 g clorat de potasiu. Dacă proba de rocă conține mult clorit sau magnetit, se adaugă și 0,5 g de sticlă de borax. Se acoperă creuzetul cu un capac de platină și se transferă într-un cuptor electric rece cu muflă. Se crește treptat temperatura la 900—950°, menținînd această temperatură timp de 1 oră. Se va urmări cu atenție să nu se producă pierderi mecanice din amestec în faza inițială a topirii. Se lasă topitura să se solidifice pe marginile creuzetului, pentru a obține un strat subțire de culoare verde-gălbui. Dacă nu se obține această culoare, se continuă topirea după ce în prealabil se mai adaugă o cantitate suplimentară de clorat de potasiu.

Se extrage topitura cu apă, se adaugă cîteva picături de alcool etilic, se fierbe pe o baie de abur sau pe o plită, pentru a avea siguranța că tot materialul solubil a trecut în soluție și că tot manganatul a fost descompus. Să sfărîmă eventualii bulgări de material solid cu capătul aplatizat al unei baghete de sticlă. Se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru rezistentă și cu porozitate mare, care în prealabil a fost spălată de cîteva ori cu soluție fierbinte de spălare de carbonat de sodiu, apoi se spală și reziduul de cîteva ori cu această soluție de spălare. Se introduc filtratul și apa de spălare într-un pahar și se fierb din nou pe o baie de abur sau pe o plită cel puțin timp de 1 oră, se evaporă la un volum de 40—45 ml, și se lasă să se răcească, de preferință peste noapte. Cînd soluția este suficient de rece, se filtrează (pentru a se reține reziduul fin care se mai poate separa) într-un balon gradat de 50 ml și se diluează la volum cu apă. Se prepară, de asemenea, o soluție etalon în același mod dar fără să se pună probă de rocă în ea.

Dacă nu se intenționează ca reziduul să se folosească pentru determinarea bariului sau zirconiului, el va fi examinat pentru a fi siguri că porția de probă luată în analiză a fost descompusă complet. Reziduul se va dizolva în acid clorhidric pentru a obține o soluție completă, care să nu conțină decît cel mult o mică cantitate de precipitat floculos de silice, dar nu particule negre sau grăunțoase de material neatacat.

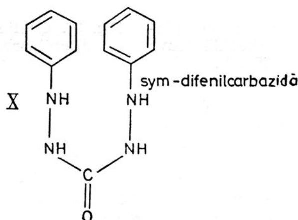
Se măsoară densitatea optică a soluției prin comparare cu a soluției martor, în cuve de 1 cm, fixînd spectrofotometrul la lungimea de undă de

370 nm şi se determină conţinutul de crom al probei prin referinţă la curba de etalonare sau folosind un factor de calibrare. Dacă măsurile densităţii optice se fac utilizînd un absorbţiometru cu filtru, atunci nu se obţine o curbă de etalonare în formă de dreaptă şi nu se va folosi un factor de etalonare.

Etalonarea. Se transferă părţi alicote de 5 pînă la 30 ml din soluţia standard de crom (care conţine 100—600 µg Cr) în baloane gradate de 50 ml. Se adaugă 5 g de carbonat anhidru de sodiu în fiecare balon, apă suficientă pentru a dizolva materialul solid, apoi în continuare se diluează la volum cu apă. Se măsoară densitatea optică a fiecărei soluţii în cuve de 1 cm la lungimea de undă de 370 nm, folosind ca referinţă o soluţie asemănătoare fără adaos de crom. Se construieşte un grafic al relaţiei dintre densitatea optică şi concentraţia de crom.

DETERMINAREA CU DIFENILCARBAZIDĂ SIMETRICĂ

Cromul (VI) reacţionează cu *sim-difenilcarbazidă* (v. fig. X) în soluţie diluată acidă, dînd o culoare violet roşietică care se poate folosi pentru determinarea fotometrică a cromului.



Reacţia prezintă o anumită complexitate, implicînd o oxidare a reactivului şi formarea unei molecule complexe conţinînd crom [9]. Absorbţia maximă a soluţiei colorate are loc la lungimea de 540 nm (fig. 36), iar absorbtivitatea molară este de 31 400 [10]. De aceea reacţia este de înaltă sensibilitate, putînd fi folosită pentru determinarea a cîteva ppm de Cr prezent în unele roci silicatice. La concentraţiile folosite se respectă legea Beer-Lambert (fig. 37).

Alte elemente care dau culori cu reactivul sînt molibdenul — care formează o culoare violetă similară, mercurul — care dă o culoare albastră, ferul şi vanadiul — care dau culori brune. Dintre acestea mercurul este cel mai puţin probabil să apară în roci silicatice în cantităţi suficiente pentru a interfera. Reacţia difenil-carbazidei cu molibdenul este de o sensibilitate mai redusă decît cu cromul; întrucît însă, majoritatea rocilor conţin molibden în cantităţi considerabil mai reduse decît cromul, interferenţa acestui element este de asemenea, puţin probabilă. Ferul

se separă, de regulă, de crom prin topire alcalină, iar la extragerea topiturii cu apă, în filtrat trec doar urme de fer; Frolich [11] arată că acestea pot fi îndepărtate prin trecerea soluției printr-o coloană schimbătoare de ioni. În realitate nu întotdeauna este necesar să se recurgă la acest procedeu, pentru că cea mai mare parte a acestor urme de fer pre-

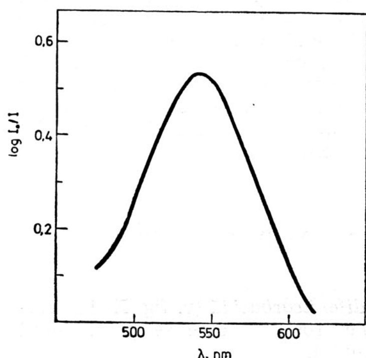


Fig. 36. Spectrul de absorbție al complexului de crom cu difenilcarbazidă (cuve de 4 cm, 6,4 μg Cr/25 ml).

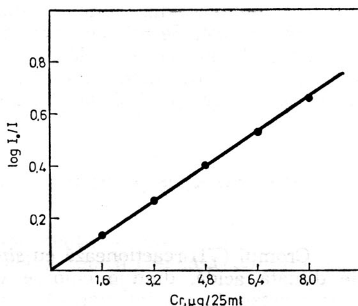


Fig. 37. Grafic de etalonare pentru Cr cu difenilcarbazidă (cuve de 4 cm, l gime de undă 540 nm).

cipită din soluție în timpul cît aceasta este lăsată în repaus. Ceea ce eventual mai rămîne și reacționează ulterior cu reactivul are o absorbție neînsemnată la 540 nm, care poate fi neglijată.

O interferență însemnată este aceea a vanadiului care nu este separat de crom în unele procedee care se aplică la descompunerea probei. Complexul de culoare brună pe care acesta îl formează cu reactivul este instabil — culoarea dispărînd rapid cînd este lăsată în repaus — astfel că se pot obține rezultate aproape corecte, dacă măsurarea se va face după 10—15 min. Din acest considerent, și ținînd seama de faptul că complexul de vanadiu are o absorbție mult mai mică decît complexul de crom la 540 nm, eliminarea vanadiului este necesară numai dacă el depășește cantitativ cu mult conținutul de crom.

Un procedeu care implică extracția complexului de vanadiu cu 8-hidroxinolină a fost descris de Sandell [12]. Culoarea violet dată de crom cu reactivul se formează rapid în soluție 0,2 N de acid sulfuric; aceasta este instabilă la concentrații de acid mai mari și nu apare deloc dacă aciditatea este mai redusă. O concentrație corectă de acid se obține, adeseori, prin neutralizarea soluției și adăugînd apoi un volum măsurat de acid sulfuric. Grogan et al. [13] preferă să utilizeze un *p*H-metru pentru aducerea *p*H-ului soluției la o valoare între 1,3 și 1,7.

Micile pierderi de crom care se produc cînd se descompune proba de rocă prin topire alcalină pot să fie evitate prin descompunerea probei în acid. Spangerberg et al. [14] au descris folosirea în acest scop a descompunerii cu bifluorură de potasiu, însă mai uzual este procedeul evaporării cu un amestec de acid sulfuric și acid fluorhidric. Ferul poate să fie îndepărtat prin extracție cu acetat de amil sau cu alți solvenți organici din acid clorhidric 10 N. Cromul III se oxidează la cromat cu sulfat de ceriu și amoniu, iar reactivul în exces poate să fie distrus cu azidă de sodiu, care reduce și manganul eventual oxidat. Complexul de culoare violetă care se formează cu difenilcarbazidă se măsoară cu ajutorul unui spectrofotometru, așa cum se arată mai jos.

Printre alte dificultăți care mai apar se menționează tendința ionilor de crom (VI) de a fi absorbiți pe pereții vaselor de sticlă ce se folosesc de obicei, observată de Chuecas și Riley [15], și pierderea de crom care se produce cînd se precipită silice din soluții acide. Aceste dificultăți pot să fie evitate [16] lucrînd în aparate de platină și plastic cînd este posibil și prin eliminarea majorității silicei în stadiul de extracție. Eliminarea acesteia se realizează prin adăugarea de oxid de magneziu la fondantul de carbonat de sodiu folosit pentru descompunerea rocii silicatice, ceea ce servește la limitarea atacului creuzetului și duce la formarea de silicat de magneziu insolubil, care este reținut în reziduul insolubil. Procedeul descris mai jos se bazează pe cel descris de Fuge [16] și de alți cercetători.

Reactivi: *Amestec de carbonat de sodiu și oxid de magneziu.* Se amestecă intim 12 g carbonat anhidru de sodiu și 3 g de oxid de magneziu. Rezultă o cantitate de fondant suficientă pentru 25 determinări.

Soluție de carbonat de sodiu de spălare. Se dizolvă 5 g de carbonat anhidru de sodiu în 250 ml apă.

Soluție de difenilcarbazidă simetrică. Se dizolvă 0,25 g de reactiv de bună calitate în 100 ml acetonă. Această soluție se depreciază încet în timp și trebuie împrospătată cînd capătă culoarea brun intens.

Soluție standard de crom pentru lucru. O cantitate de 20 ml de soluție standard de crom proaspătă conținînd 20 μg/ml se diluează la 1 l cu apă și se transferă imediat într-un flacon curat și uscat de polietilenă. Această soluție conține 0,4 m Cr/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0, 1 din proba de rocă fin măcinată într-un creuzet mic de platină și se amestecă intim cu 0,6 g de amestec de carbonat de sodiu — oxid de magneziu. Se acoperă creuzetul cu un capac de platină și se introduce într-un cuptor electric cu muflă fixat pentru a încălzi la temperatura de circa 900° și se menține la această temperatură timp de 45 min. Se scoate creuzetul din cuptor și se lasă să se răcească. Se adaugă cîțiva ml de apă împreună cu 2 picături de etanol și se încălzește creuzetul pe o plită pentru a dezintegra

topitura. Se sfărîmă eventualii bulgări de material solid, cu ajutorul unei vergele rezistente de polietilenă și se completează apa pierdută prin evaporare, dacă e necesar. Se fierbe pe o plită timp de 1 oră, apoi creuzetul se dă la o parte și se lasă să se răcească.

Se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru cu porozitate fină, pusă într-o pîlnie de polietilenă și se spală succesiv cu volume mici de soluție de spălare de carbonat de sodiu. Se colectează filtratul și lichidul de spălare într-un mic pahar de polipropilenă și se diluează la circa 20 ml cu apă. Măsurînd cu un *p*H-metru se aduce *p*H-ul soluției la o valoare cuprinsă în intervalul 1,3—1,7 prin adăugare de acid sulfuric 10 N, răsucind paharul pentru a stimula eliberarea unei cantități cît mai mari de dioxid de carbon. Se adaugă 1 ml de soluție de difenilcarbazidă, se transferă într-un balon gradat de 25 ml, se scutură pentru a se degaja orice urmă de dioxid de carbon și se diluează la volum cu apă.

Se prepară, de asemenea, o soluție reactivă martor, în același fel ca și soluția în care s-a dizolvat proba de rocă, dar omițînd proba. Se lasă soluțiile colorate să stea 15 minute, apoi se măsoară densitatea optică în cuve de 4 cm, comparativ cu apa, folosind un spectrofotometru fixat la lungimea de undă de 540 nm. Se măsoară densitatea optică și a soluției reactive martor.

Etalonarea. Se preiau părți alicote de pînă la 20 ml din soluția standard de crom (care conține pînă la 8 μg Cr) în baloane gradate separate de 25 ml. Se diluează fiecare soluție, la circa 20 ml, cu apă, se adaugă 1 ml de acid sulfuric 6 N și 1 ml din soluția de difenilcarbazidă la fiecare flacon. Se diluează la volum, se lasă să stea 15 min, apoi se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 540 nm, cum s-a arătat mai sus. Se trasează curba relației dintre densitatea optică și concentrația de crom (v. fig. 37).

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

S-a constatat că atît ferul cît și nichelul frînează absorbția cromului în flacără aer acetilenică [7]. Interferența din partea acestor elemente poate să fie diminuată prin folosirea flăcării de oxid azotos-acetilenă, de temperatură mai ridicată, dar aceasta se face pe seama reducerii sensibilității determinării cromului. Folosind o astfel de flacără, o lungime de undă de absorbție de 357,9 nm și o soluție de acid azotic pentru dizolvarea probei de rocă, Beccaluva și Venturelli [17] au determinat conținuturi de crom la o serie de roci standard: de la 11 ppm Cr în G-2 la 3 960 ppm în DTS-1.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. GOLDSCHMIDT V. M., *J. Chem. Soc.* (1937) 655.
2. FRÖHLICH F., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1960) **20**, 215.
3. GUPPY E. M., *Chemical Analysis of Igneous Rocks, Metamorphic Rocks and Minerals,* Geol. Surv. Gt. Brit., 1931 (for analyses to 1930).
4. *Ibid.* (analyses 1931—54), Geol. Surv. Gt. Brit., 1956.
5. RINGWOOD A. E., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1955) **7**, 242.
6. JEFFERY P. G. and RICHARDSON J. (unpublished work).
7. BENNETT W. H. and PICKUP R., *Colon. Geol. Min. Res.* (1952) **3**, 171.
8. RADER L. F. and GRIMALDI F. S., *U.S. Geol Surv. Prof. Paper* 391-A, p. A-10, 1961.
9. BOSE M., *Anal. Chim. Acta* (1954) **10**, 201 and 209.
10. ROWLAND G. P. Jr., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1939) **11**, 442.
11. FRÖHLICH F., *Zeit. Anal. Chem.* (1959) **170**, 383.
12. SANDELL E. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1936) **8**, 336.
13. GROGAN C. H., CAHNMANN H. J. and LETHCO E., *Analyt. Chem.* (1955) **27**, 983.
14. SPANGENBERG J. D., RUSSEL B. G. and STEEL T. W., *Nat. Inst. Metall. Johannesburg S. A.* Rept. No. 265 (1967).
15. CHUECAS L. and RILEY J. P., *Anal, Chim. Acta* (1966) **35**. 240.
16. FUGE R., *Chem. Geol.* (1967) **2**, 289.
17. BECCALUVA L. and VENTURELLI G., *Atomic Absorpt. Newsl.* (1971) **10**, 50.

21. CUPRU

OCURENȚĂ

Asocierea cuprului cu roci magmatice bazice a fost constatată în multe locuri în care cristalizarea fazei sulfidice include și depunerea calcopiritei — $CuFeS_2$. Ca rezultat al studiului privitor la fracționarea intensă a magmei bazice la Skaergard, Wager și Mitchel [1] au arătat că cuprul este prezent într-o magmă parentală și se poate acumula în magma reziduală pînă cînd se produce cristalizarea unei faze de sulfuri. La prima vedere, comportarea pare întrucîtva anormală, pentru că ionul cupros poate fi camuflat de sodiu (Cu^+ are R=95 pm iar Na^+ are R=98 pm), iar ionul cupric (R=72 pm) poate fi camuflat de ferul feros (R=74 pm). Analiza efectuată pe minerale de la Skaergaard arată că nu se întîmplă așa. Ringwood [2] a sugerat că această comportare aparent anormală se datorează slabei legături cupru-oxigen, comparativ cu legăturile sodiu-oxigen și fer-oxigen. Ahrens [3], care, de asemenea, a comentat tendința cuprului de a nu intra în minerale mafice (cu fer și magneziu), atribuie această comportare naturii puternic covalente a legăturii cupru-oxigen și tendinței atomului de cupru de a forma legături coplanare cu oxigenul.

Sandell și Goldich [4] au conclus că conținutul de cupru al rocilor magmatice din Statele Unite ale Americii crește odată cu creșterea conținutului de silice (tabelul 20).

Tabelul 20. **Relațiile dintre conținutul de cupru și conținutul de silice**

SiO_2 (medie) ppm	Cu (medie), ppm
48,5	149
62	38
72	16

Rezultatele determinărilor publicate ulterior (după 1943) concordă, în general, cu această concluzie, deși rocile ultrabazice pot fi asemănătoare cu rocile acide și să conțină și ele doar cîteva ppm cupru. Calcarele, gresiile și rocile asemănătoare conțin foarte puțin cupru, dar rocile argiloase pot conține 40—50 ppm Cu.

Importanța economică a mineralizațiilor de cupru a stimulat un mare interes pentru metodele geochimice de prospectare a acestui element. Au fost puse la punct numeroase procedee analitice pentru determinarea cuprului din roci sedimentare și silicatice, majoritatea fiind stimulate de nevoia de a fi rapide, simple și ieftine pentru a fi aplicate în zone izolate. Astfel de procedee determină invariabil numai acea parte a cuprului care se prezintă într-o formă ușor de determinat, de exemplu care poate fi extras în acid sulfuric diluat [5] sau în soluție apoasă după topire cu pirosulfat de potasiu [6]. Deși sînt ideale pentru scopurile menționate, aceste metode nu dau o măsură a conținutului total de cupru cînd sînt aplicate la roci silicatice. Pentru acestea din urmă este recomandabil să se descompună mineralele silicatice prezente folosind acid clorhidric în combinație fie cu acid azotic fie cu acid sulfuric, după procedeul cunoscut [7].

Sînt rare cazurile cînd cantitatea de cupru prezentă în roci silicatice este suficientă pentru determinare gravimetrică sau volumetrică, astfel că, în general, se folosesc metode fotometrice. Reactivii utilizați mai frecvent sînt *difeniltriocarbazona(ditizona), dietilditiocarbamatul* și *diquinolilul.*

Tabelul 21. **Reactivi folosiți la determinarea cuprului prin fotometrie**

Reactivul	ε	λ, nm
Difeniltiocarbazonă (ditizonă)	25 000	585*
Dietilditiocarbamat	13 000	436
Dichinolil (diquinolil)	5 500	540

* Charlot [8] indică valorile = 22 000 la 430 nm și 35 000 la 620 nm.

Dintre aceștia, cel mai sensibil pentru cupru este ditizona (tabelul 21), însă aceasta reacționează cu mulți alți ioni metalici în afară de cupru. Un procedeu constînd din determinarea cu ditizonă, după o prealabilă extracție a cuprului, plumbului și zincului a fost descris de Rader și Grimaldi [9]; acest procedeu va fi prezentat mai jos.

Mai puțin sensibil decît ditizona sînt reactivii de tipul ditiocarbamatului. Mai des utilizat este compusul dietil, cu toate că se recomandă dibenzilul [10]. Acești compuși reacționează și cu alți ioni metalici. Deși sînt folosiți frecvent la determinarea cuprului din multe materiale, ditiocarbamații nu se utilizează pe scară largă la determinări din roci și minerale silicatice, probabil din cauză că un al treilea reactiv — diquinolilul — este cu mult mai comod. Deși este mai scump și considerabil mai

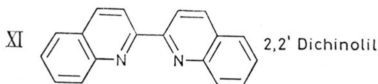
puțin sensibil decît celelalte două, diquinolilul este cu mult mai puțin supus interferenței de către alți ioni metalici. Pentru determinarea cuprului din roci silicatice, el poate fi folosit direct, așa cum arată Riley și Sinhaseni [7] sau după separarea prealabilă a cuprului, zincului și plumbului cu ditizonă, așa cum au procedat Rader et al. [9].

Spectroscopia de absorbție atomică este o altă metodă de determinare a cuprului din roci silicatice [11], avînd limita inferioară de sensibilitate de circa 5 ppm Cu. Aceasta prezintă avantajul că este simplă, rapidă și nu este afectată de interferențe din partea altor elemente prezente în rocă. Determinarea cuprului poate fi combinată cu a altor elemente, cum sînt zincul, manganul, magneziul și ferul.

Pentru determinarea prin această metodă, materialul de analizat se evaporă pînă la uscare cu acid fluorhidric și acid percloric, reziduul se dizolvă în acid clorhidric diluat, se aduce pînă aproape de neutralizare prin adăugare de amoniac, se diluează la semn, și se măsoară flacăra de absorbție la lungimea de undă de 325 nm. Detalii suplimentare se dau la capitolul „Zinc".

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU 2,2′-DIQUINOLIL

Diquinolilul (fig. XI), cunoscut și sub denumirea de „cuproină" este unul dintre reactivii specifici pentru cupru ((I) care au structura de „feron" dar sînt inhibați de a reacționa cu fer (II) de prezența substituenților orto. Reactivul 2,9-dimetilfenantrolină și alți derivați ai fenantroli-



nei, deși sînt ceva mai sensibili decît diquinolilul ca reactivi pentru cupru, sînt considerabil mai scumpi. Reacția cu diquinolil a fost folosită prima dată pentru determinarea cuprului de către Breckenridge et al. [12], iar ulterior s-a extins la determinarea unei largi game de materiale și produse. Complexul de culoare roză format de ionul de cupru se dizolvă cu un solvent din grupa alcoolilor la un pH cuprins în intervalul 4,5—7,5 [13]. Hoste et al. [14] susțin că extracția (dizolvarea) completă se poate realiza la un pH în intervalul 2—9, însă Riley și Sinhaseni [7] au ajuns la constatarea că practic cuprul nu poate fi extras de loc la un pH mai mic de 2,7 și recomandă să se lucreze în intervalul 4,2—5,8.

Pentru extracție se folosesc alcool obișnuit sau alcool izoamilic. Aceștia sînt, însă, foarte solubili în apă; Riley și Sinhaseni [7] arată că

pentru acest scop se poate folosi și n-hexanol care este mai puțin solubil. Pentru toți solvenții recomandați este necesară de regulă, o purificare.

Riley și Sinhaseni [7] au recomandat să se facă trei extracții ale soluției de cupru cu adăugarea de clorhidrat de hidroxilamină pentru a

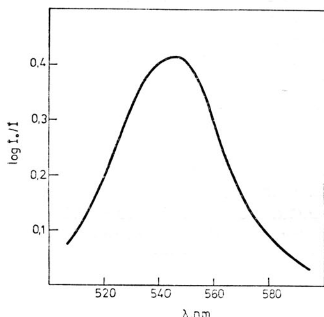


Fig. 38. Spestrul de absorbție al complexului de cupru cu diquinolil (cuve de 2 cm, 45 μg Cu/10 ml).

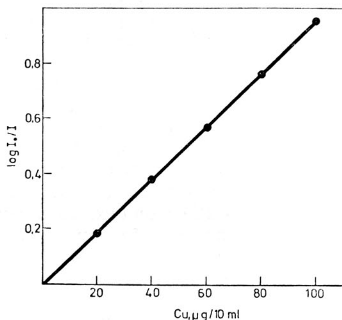


Fig. 39. Grafic de etalonare pentru cupru cu diquinolil (cuve de 2 cm, lungime de undă 540 nm).

avea siguranță că tot cuprul care rămîne este în stare cuproasă. Unii analiști au constatat că extractele cuproase cu diquinolil suferă o decolorare; această slăbire a culorii se poate preveni adăugînd puțină hidrochinonă la extractele organice [7].

Extractele cupru-diquinolil au absorbție maximă la lungimi de undă de 540—545 nm (fig. 38), iar legea Beer-Lambert este respectată pînă la cel puțin 10 ppm în extractele organice (fig. 39), ceea ce acoperă domeniul de concentrații necesar, în mod curent, pentru analiza rocilor.

Procedeul prezentat aici este o adaptare după acela descris de Riley și Sinhaseni [7]. Toate soluțiile folosite pentru această determinare trebuie preparate în apă care a fost distilată într-un distilator confecționat în întregime din sticlă sau din cuarț, sau care a trecut printr-o coloană schimbătoare de ioni „demineralizatoare“. Aparatul de sticlă utilizat pentru determinare trebuie curățat foarte bine, lăsîndu-l să stea peste noapte cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric (1+1), ambele concentrate. Amestecul de acizi va fi eliminat, apoi, prin evaporare pînă la uscare, iar aparatul va fi clătit de cîteva ori cu apă distilată.

Reactivi: *Soluție de diquinolil (dichinolil).* Se dizolvă 0,03 g de 2,2-d diquinolil în 100 ml n-hexanol care a fost proaspăt distilat din hidroxid de sodiu solid.

Soluție de clorhidrat de hidroxilamină. Se dizolvă 25 g de clorură de amoniu pură în circa 80 ml apă, se filtrează, dacă

este cazul, și se diluează la 100 ml cu apă. Dacă în soluție reactivă rămîn cantități apreciabile de cupru, acesta se extrage succesiv cu porții de 10 ml soluție de ditizonă 0,01% în tetraclorură de carbon, pînă cînd soluția de ditizonă nu-și mai schimbă culoarea verde. Apoi soluția se supune unei extracții cu tetraclorură de carbon, pînă cînd soluția apoasă își pierde culoarea complet.

Soluție tampon de acetat de sodiu. Se dizolvă 136 g de acetat de sodiu trihidratat în apă și se diluează la 1 l. Dacă soluția reactivă care rezultă conține cupru mai mult decît sub formă de urme, atunci ea trebuie purificată prin extracție cu soluție de ditizonă 0,01% în tetraclorură, ca și în cazul clorhidratului de hidroxilamină.

Soluție de hidrochinonă. Se dizolvă 1 g de reactiv în 100 ml etanol redistilat (soluția se prepară atunci cînd este nevoie).

Soluție standard de cupru de bază. Se dizolvă exact 0,1 g cupru pur în 3 ml acid azotic concentrat, se adaugă 1 ml de acid sulfuric 20 N și se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se dizolvă reziduul în apă distilată și se diluează la 500 ml. Această soluție conține 200 μg Cu/ml.

Soluție standard de cupru pentru lucru. Se diluează 5 ml din soluția de bază la 250 ml, cu apă. Această soluție conține 4 μg Cu/ml și se utilizează pentru etalonare în cuve de 1 cm ale spectrofotometrului. Pentru etalonarea în celule de 4 cm, se diluează 5 ml soluție de bază pînă la 1 l, cu apă, obținînd o soluție ce conține 1 μg Cu/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de rocă fin măcinată într-un creuzet de platină, apoi se adaugă 2 ml acid azotic concentrat și 15 ml acid fluorhidric concentrat. Se lasă creuzetul acoperit peste noapte pe o baie de apă, apoi se evaporă pînă la uscare. Se topește reziduul uscat cu 1,5—2 g pirosulfat de potasiu la incandescență timp de 5 min, avînd grijă să nu se producă vre-o pierdere de material în primele stadii ale încălzirii cînd se poate produce o efervescență excesivă. Pe o baie de apă se dizolvă turta obținută cu 100 ml apă conținînd 1,5 ml acid clorhidric concentrat. După răcire, soluția se transferă într-un balon gradat de 250 ml și se diluează la volum cu apă.

Se transferă o parte alicotă de 100 ml (conținînd pînă la 80 μg de cupru) într-o pîlnie de separare de 250 ml, se adaugă 2,5 ml soluție de clorhidrat de hidroxilamină și 25 ml soluție tampon de acetat de sodiu. Se adaugă 6 ml soluție reactivă de diquinolil, se agită timp de 5 minute, apoi se lasă să separe fazele. Se scurge stratul apos inferior într-o altă pîlnie de separare și se extrage din nou cu 2,5 ml soluție reactivă de dichinolil. Se separă fazele și se extrage încăodată stratul apos cu 2 ml de soluție de dichinolil. Se combină cele trei extracte într-un balon cotat de 10 ml conținînd 0,5 ml soluție de hidroxichinonă, apoi se diluează soluția la semn cu *n*-hexanol.

Se măsoară densitatea optică a soluției în cuve de 1 sau 4 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 540 nm. Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unei soluții martor, preparată în același fel ca și soluția în care este dizolvată roca, dar fără să conțină rocă.

Etalonarea. Se folosește soluție standard conținînd 4 μgCu/ml pentru etalonarea cuvelor de 1 cm și soluție standard conținînd 1 μg Cu/ml pentru celule de 4 cm. Se preiau părți alicote de pînă la 25 ml în pîlnii de separare de 250 ml, se adaugă 1,5 ml acid clorhidric concentrat și se diluează soluțiile din fiecare pîlnie pînă la 100 ml cu apă. Se adaugă hidroxilamină și soluție tampon, se extrage cuprul cu dichinolil (soluție) și se măsoară densitățile optice, așa cum s-a arătat mai sus.

Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de cupru în intervalul 0—25 μgCu (pentru cuvele de 4 cm) sau 0—100 μgCu (pentru cuvele de 1 cm). O soluție care conține 25 μgCu în 10 ml de extract organic va avea o densitate optică de circa 0,984 în cuve de 4 cm și 0,246 în cuve de 1 cm.

Note

1. Această metodă se poate folosi pentru determinarea cuprului din roci și minerale carbonatice, după cum urmează. Se dizolvă 5 g de carbonat prin adăugarea treptată a 20 ml acid azotic 4 N. Dacă spuma tinde să se ridice pînă la gura balonului, ea poate fi anihilată adăugînd o picătură de alcool octilic. Se evaporă cu grijă soluția pînă la uscare, pe o plită; dacă se constată prezența de materie organică, se adaugă 10—15 ml acid azotic concentrat și se repetă evaporarea. Reziduul se evaporă de două ori pînă la uscare, cu 15 ml de acid clorhidric concentrat, pentru a elimina acidul azotic. Se dizolvă reziduul în 100 ml de apă distilată în care s-au pus 1,5 ml acid clorhidric concentrat și se diluează la 250 ml într-un balon gradat. Cuprul se determină dintr-o alicotă din această soluție, așa cum s-a arătat mai înainte.

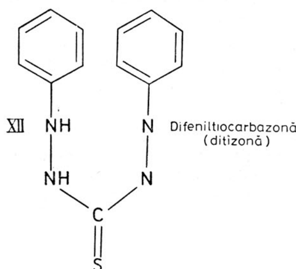
EXTRACȚIA ȘI DETERMINAREA CUPRULUI CU DITIZONĂ

Difeniltiocarbazona (fig. XII), numită mai frecvent *ditizonă,* reacționează cu multe metale, dînd compuși de culori roșu, portocaliu și brun și este solubilă în solvenți organici. Ca mediu pentru măsurarea fotometrică a acestor compuși metalici se folosește, în general, tetraclorură de carbon, dar unii analiști preferă cloroformul pentru ușurința cu care se extrage și pentru că mărește solubilitatea ditizonaților metalici.

Sensibilitatea foarte mare a ditizonei față de cupru nu reprezintă un avantaj la analiza rocilor silicatice. Acest fapt, precum și lipsa selec-

tivităţii şi slaba stabilitate a soluţiilor reactive constituie motivele pentru care mulţi cercetători preferă alte metode de determinare a cuprului.

Rader şi Grimaldi [9] recomandă, totuşi, să se utilizeze mai întîi ditizonă pentru extracţia unor metale grele, inclusiv a cuprului, şi apoi determinarea să continue fie cu dichinolil, fie cu ditizonă.



Colectarea cuprului, plumbului şi zincului sub formă de ditizonaţi se face prin extracţie în tetraclorură de carbon, dintr-o soluţie de citrat bazic cu pH-ul=9. Plumbul şi zincul sînt eliminate din extract cu ajutorul unui acid diluat, rămînînd ditizonat de cupru în faza organică a tetraclorurii de carbon. Soluţia se evaporă pînă la uscare, iar cuprul se determină cu dichinolil, cum s-a arătat mai sus, sau cu ditizonă, apoi prin extracţie dintr-o soluţie cu pH=3. Bismutul şi alte metale grele care pot acompania cuprul în aceste extracţii nu sînt, de obicei, prezente în rocile silicatice în cantităţi care să ducă la interferenţe.

Ca şi la alte metode de determinare a metalelor grele aflate sub formă de urme, apa care se foloseşte pentru prepararea soluţiilor trebuie redistilată într-un distilator de sticlă curată sau de cuarţ, or să fie trecută printr-o coloană schimbătoare de ion „demineralizatoare". Toate ustensilele de sticlă trebuie spălate bine înainte de folosire.

EXTRACŢIA CU DITIZONĂ A CUPRULUI, PLUMBULUI ŞI ZINCULUI

Reactivi: *Ditizonă.* Se dizolvă 50 mg de reactiv pur (v. nota 1) în 10 ml de tetraclorură de carbon redistilată. Această soluţie se păstrează într-un dulap ferit de lumină şi la rece, într-un refrigerator.

Tetraclorură de carbon. Într-un aparat de distilat de sticlă pyrex, se redistilă tetraclorură de carbon pură.

Soluţie de acid citric. Se dizolvă 250 g de reactiv pur în 300 ml apă şi se diluează apoi la 500 ml.

Mod de lucru. Se cîntăreşte o cantitate de 0,5—1 g de pulbere de rocă într-o capsulă de platină. Se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat

și 5 ml acid percloric. Se lasă capsula să stea peste noapte la temperatura camerei, sau pe o baie de apă timp de circa 30 min, apoi se evaporă pentru fumegarea acidului percloric. Se răcește, se clătesc marginile capsulei cu puțină apă și se evaporă din nou, de data aceasta pînă cînd prin fumegare volumul de acid s-a redus la circa 1 ml. Se răcește, se adaugă 2 ml acid clorhidric 6 N și 15 ml de apă, apoi se încălzește pentru ca să treacă în soluție tot materialul solubil ce a mai rămas (v. nota 2).

Pentru roci acide și intermediare ale căror conținuturi de cupru nu este de așteptat să depășească 50 ppm se va folosi întreaga cantitate de soluție pentru extracția metalelor grele. Soluția în care au fost dizolvate roci bazice trebuie, însă, transvazată într-un balon gradat, din care se vor prelua alicotele necesare pe parcursul analizei.

Se adaugă 10 ml de acid citric la soluția care conține roca sau la o parte alicotă convenabilă din aceasta într-un pahar mic de laborator și, folosind un *p*H-metru, se adaugă amoniac pentru a aduce *p*H-ul soluției la 9. Dacă precipită compuși de fer sau de aluminiu, se mai adaugă o cantitate de soluție de acid citric și din nou se aduce *pH*-ul la valoarea 9 (v. nota 3). Se transferă apoi soluția într-o pîlnie de separare de 50 ml, se adaugă 5 ml de ditizonă (soluție) și se agită 2 minute. Se scurge stratul de tetraclorură de carbon într-o altă pîlnie de separare. Se adaugă încă 5 ml soluție de ditizonă la faza apoasă și se agită 2 minute, apoi se scurge stratul de tetraclorură de carbon, ca mai înainte.

Se repetă extracțiile cu alte porții de 5 ml de soluție de ditizonă pînă cînd se obține un strat organic colorat în verde. Dacă sînt necesare mai mult de 5 porții, atunci se dă la o parte soluția pregătită care a mai rămas și se încep alte extracții, folosind o mică alicotă din soluția de rocă. Cînd se termină extracția, se înlătură stratul apos și se combină extractele organice.

Se adaugă 5 ml de apă amoniacală diluată (1+99) la soluția organică și se agită timp de 2 minute. Se separă cele două straturi. Se lasă la o parte stratul organic, iar stratul apos se agită în amestec cu 2 ml soluție de ditizonă. Se scurge stratul organic și se combină cu extractul de tetraclorură de carbon care a fost lăsat la o parte mai înainte. Se înlătură stratul apos. Este important să existe certitudinea că în acest stadiu tetraclorura de carbon nu mai conține nici mici picături de apă antrenate din faza apoasă.

Se adaugă 10 ml acid clorhidric 0,02 N la extractul de tetraclorură de carbon și se agită 2 minute. Dacă stratul organic rămîne roșu, se adaugă 1—2 ml soluție de ditizonă și se agită din nou. Se scurge stratul organic într-o altă pîlnie de separare și se agită din nou cu o altă porție de 10 ml de acid clorhidric 0,02 N. Plumbul și zincul care eventual sînt prezente în extract se vor transfera acum în extractele apoase, care pot fi combinate și folosite pentru determinarea acestor două elemente, dacă se cere acest lucru.

Se transferă stratul de tetraclorură de carbon într-un mic pahar de laborator și se evaporă pînă la uscare. Se adaugă 0,5 ml acid azotic

concentrat și 0,5 ml de acid percloric concentrat, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas la fel de mică și se încălzește pe o plită pînă cînd se obține o soluție complet decolorată. Se răcește, se clătesc sticla de ceas și marginile interioare ale paharului, apoi se evaporă pînă la uscare completă. Din nou se răcește, se adaugă cîteva picături de acid clorhidric concentrat și 10 ml de apă, apoi se pune pe o baie de apă pînă cînd tot materialul solubil trece în soluție. Se diluează soluția la 50 ml cu apă într-un balon cotat.

Această soluție poate fi folosită pentru determinarea cuprului cu dichinolil, așa cum s-a descris mai sus.

DETERMINAREA CUPRULUI CU DITIZONĂ

Reactivi: *Ditizonă,* soluție apoasă (0,002%) la volum). Această soluție se prepară cînd se folosește, prin diluarea soluției de 0,05% în tetraclorură de carbon redistilată.

Acid clorhidric 0,001 N. Se prepară prin diluarea acidului 0,1 N, etalonat dinainte prin titrare cu carbonat de calciu.

Mod de lucru. Într-un pahar mic de laborator se pipetează o alicotă convenabilă de extract de cupru conținînd nu mai mult de 5 μg cupru și se evaporă pînă la uscare pe o baie de apă. Se mută paharul într-un cuptor electric potrivit pentru temperatura de 120° și se usucă bine pînă la eliminarea completă a acidului clorhidric. Se lasă paharul să se răcească, se adaugă prin pipetare exact 5 ml de acid clorhidric 0,001 N și se încălzește pînă cînd tot materialul solubil a trecut în soluție.

Se transferă soluția într-o pîlnie de separare, uscată, folosind o altă cantitate de exact 5 ml acid clorhidric 0,001 N pentru a clăti paharul și a obține 10 ml soluție de cupru. Se adaugă, tot prin pipetare, 10 ml soluție de ditizonă 0,002% și se agită 2 minute. Dacă se obține un extract roșu propriu-zis sau roșu-violet, aceasta înseamnă că alicota de soluție de rocă conține o cantitate prea mare de cupru și determinarea trebuie repetată folosind o alicotă mai mică.

Se filtrează soluția de tetraclorură de carbon printr-o bucățică de hîrtie de filtru, aruncînd primii 2 ml și apoi umplînd o cuvă a spectrofotometrului. Se măsoară densitatea optică prin comparație cu aceea a soluției de ditizonă 0,002%. Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unei soluții reactive martor, preparată o dată și în același mod ca și soluția care conține proba dizolvată, dar fără aceasta.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 0—5 ml de soluție standard conținînd 0,5 μg cupru în pahare mici și se continuă, cum s-a arătat mai sus, prin evaporare pînă la uscare și prin uscare într-un cuptor electric. Cel mai important în calibrare, ca și la determinare, este de a avea certitudinea că tot acidul a fost eliminat înainte de a fi solubilizat în acid clorhidric 0,001 N și ca extracția următoare să se facă dintr-un volum de soluție de exact 10 ml. Se măsoară densitățile optice ale extractelor și se întocmește diagrama relației dintre valorile acesteia și concentrațiile de cupru.

Note

1. Pentru purificarea ditizonei se procedează astfel: Se dizolvă circa 0,5 g reactiv în 50 ml cloroform şi se filtrează soluţia rezultată printr-un creuzet uscat cu placă de sticlă poroasă macrogranulară, pentru a înlătura materialul insolubil. Se transferă soluţia într-o pîlnie de separare de 250 ml şi se agită cu patru porţii succesive de cîte 50—75 ml de soluţie apoasă amoniacală (1+99).

Se dă la o parte stratul organic şi se combină extractele amoniacale. Se filtrează această soluţie printr-un mic tampon de vată de bumbac pentru a elimina eventualele picături de cloroform.

La filtrat, se adaugă acid clorhidric, picătură cu picătură, pînă cînd acesta devine acid şi reactivul precipită. Se adaugă 15 ml cloroform şi se agită pentru a extrage ditizona. Se separă stratul organic, se adaugă alte porţii de cloroform la faza apoasă şi se agită din nou pentru a face ca reacţia să fie completă.

Se combină extractele de cloroform, se adaugă un volum egal de apă şi se agită. Se transferă această soluţie de cloroform într-un pahar mic şi se evaporă la o temperatură nu mai mare de 50°. Produsul obţinut se păstrează la rece şi întuneric într-un dulap sau, preferabil, într-un refrigerator.

2. Reziduul insolubil se colectează pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu puţină apă, se usucă, apoi se calcinează şi se topeşte cu o mică cantitate de carbonat anhidru de sodiu. Se dizolvă topitura în puţină apă, se adaugă un mic exces de acid clorhidric şi se combină cu soluţia principală.

3. Dacă se cere determinarea şi a plumbului, atunci operaţiile de aducere a soluţiei la *p*H=9 şi de extracţie a metalelor grele la acest *p*H se vor executa cît mai repede posibil. Altfel soluţiile de rocă ce conţin cantităţi importante de calciu şi fosfat pot da precipitate de fosfat de calciu, care oclud plumb, denaturînd conţinutul real al acestui element.

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. WAGER L. R. and MITCHELL R. L., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1951) **1**, 129
2. RINGWOOD A. E., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1955) **7**, 189.
3. AHRENS L. H., *Physics and Chemistry of the Earth* (1964) **5**, 44.
4. SANDELL E. B. and GOLDICH S. B., *J. Geol.* (1943) **51**, 99 and 167.
5. ALMOND H. and MORRIS H. T., *Econ. Geol.* (1951) **46**, 608.
6. ALMOND H., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1036—A, 1955.

7. RILEY J. P. and SINHASENI P., *Analyst* (1958) **83**, 299.
8. CHARLOT G., *Colorimetric Determination of Elements,* Elsevier, 1964.
9. RADER L. F. and GRIMALDI F. S., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391-A, 1961.
10. MARTENS R. I.. and GITHENS R. E. Jr., *Analyt. Chem.* (1952) **24**, 991.
11. BELT C. B. Jr., *Econ. Geol.* (1964) **59**, 240.
12. BRECKENRIDGE J. G., LEWIS R. W. and QUICK L., *Can. J. Res.* (1939) **B17**, 258
13. GUEST R. J., *Analyt. Chem.* (1953) **25**, 1484.
14. HOSTE J., EECKHOUT J. and GILLIS J., *Anal. Chim. Acta* (1953) **9**, 263.

22. FER

OCURENȚĂ

Ferul este unul dintre elementele cele mai comune, abundența sa fiind de circa 5% în greutate în crusta terestră, al patrulea element pe lista abundențelor, după oxigen, siliciu și aluminiu. Ferul nativ este rar dar a fost întîlnit, totuși, în mai multe locuri. Minerale care conțin fer sînt larg răspîndite (fig. 40). Conținutul de fer din mineralele silicatice variază considerabil, ceea ce se reflectă și asupra conținuturilor din rocile

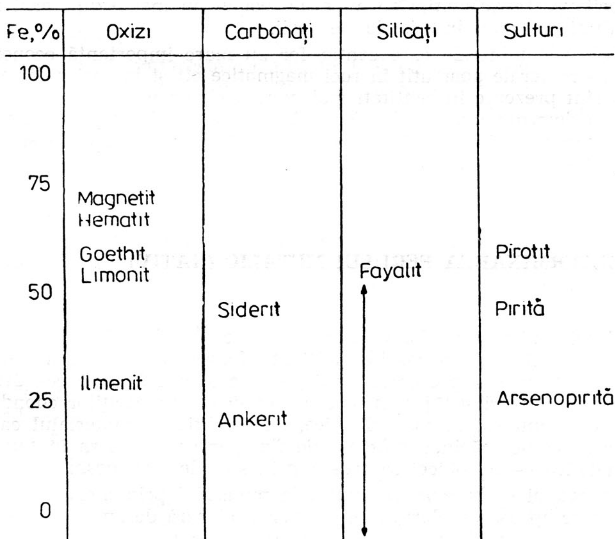
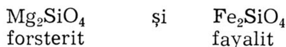


Fig. 40. Conținuturile de fer ale unor roci și minerale.

silicatice. Hortonolitul și alte roci bazice similare pot să conțină 30—40% Fe (calculat ca FeO), în timp ce multe dintre rocile acide conțin nu mai mult de 1% oxid de fer total (feric+feros).

În analizele rocilor silicatice, ferul feros și ferul feric se raportează, de regulă, ca oxizi. Ferul feric este asociat frecvent cu aluminiu, iar ferul feros cu magneziu. Această din urmă asociere se observă la formarea mineralelor cu compoziție și proprietăți intermediare între ferul pur și termenii finali magnezieni puri. Cea mai simplă serie formată în acest mod este cea a olivinelor (ortosilicați), ale cărei termeni sînt



Mg_2SiO_4 și Fe_2SiO_4
forsterit fayalit

Olivina comună este reprezentată de obicei prin formula $(Mg, Fe)_2SiO_4$.

O altă serie de minerale în care apare acest tip de substituție continuă a unui element cu altul este seria piroxenilor, în care substituția ferului și magneziului dă seria *enstatit-hypersten,* iar substituția calciului, ferului și magneziului dă seria *diopsid-hedenbergit.* Substituții apar pe scară largă și la mineralele din seriile amfiboli și mice. Întrucît Mg^{2+} are o rază ionică ceva mai mică decît a Fe^{2+} (Mg^{2+} are $R=66$ pm, iar Fe^{2+} are $R=74$ pm), primele care cristalizează din magma care dă naștere rocii vor fi varietățile de minerale bogate în magneziu; ferul apare în cantități mai mari în cristalatele tîrzii.

Sulfurile minerale care conțin fer au mare importanță economică. Astfel de minerale apar atît în roci magmatice cît și în roci sedimentare și cînd sînt prezente în cantități mai mari decît urme pot să creeze dificultăți la determinarea ferului feros. Dificultăți similare pot să apară și în prezența materialului cărbunos (de obicei în argile, marne și șisturi argiloase) și în prezența ferului nativ sau captat.

DETERMINAREA FERULUI METALIC (NATIV)

Ferul nativ apare fie în forme masive, fie diseminat în granule, așa cum se întîlnește în bazalte la Giant's Causeway, în Irlanda. Metoda de analiză pe care o prezentăm mai jos este adaptată după cea descrisă de Easton și Lovering [1] pentru faza metalică a meteoriților chondritici. Ea poate fi aplicată la roci silicatice, cu condiția ca materialul care se analizează să fie măcinat suficient de fin, pentru a elibera în totalitate faza metalică — de obicei să treacă prin sita de 200 mesh.

Procedeul se bazează pe extracția metalului prin încălzirea probei cu o soluție apoasă de clorură de mercur și clorură de amoniu [2].

În schema de analiză propusă de Easton și Lovering se folosește o rășină schimbătoare din anion pentru a separa ionii de fer, cobalt și

nichel unul de ceilalți și de sărurile de mercur. Această metodă de separare a fost reținută pentru roci silicatice, dar a fost omisă eluția nichelului și cobaltului.

Aparatură. Se folosește o coloană schimbătoare de anioni, cu un strat de rășină de 2 cm grosime și 12 cm în lungime, umplută cu rășină Dowex 1×4 cu granulația de 100—150 mesh (sau un alt schimbător de anioni bazic puternic). Înainte de folosire, coloana se spală cu 100 ml de acid clorhidric 6 N, 150 ml acid clorhidric 0,5 N, și din nou cu 100 ml acid clorhidric 6 N.

Reactivi: *Clorură mercurică*

Clorură de amoniu

Soluție de clorhidrat de hidroxilamină. Se dizolvă 10 g reactiv în 100 ml de apă.

Soluție de 1,10-fenantrolină. Se dizolvă 0,2 g de reactiv solid în 200 ml de apă.

Soluție de citrat de sodiu. Se dizolvă 10 g dihidrat în 100 ml de apă.

Soluție standard de fer de bază. Se dizolvă 0,1 g de fer pur în 10 ml de acid clorhidric 6 N și se diluează la 500 ml cu apă. Această soluție conține 0,2 mg Fe/ml.

Soluție standard de fer pentru lucru. Se diluează 25 ml din soluția de bază pînă la volumul de 250 ml cu apă. Această soluție conține 250µg Fe/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g pulbere de probă de rocă (200 mesh) într-un balon gradat de 100 ml care să poată fi astupat. Se adaugă 0,6 g clorură mercurică, 0,6 g clorură de amoniu și circa 70 ml de apă caldă. Se agită balonul pentru a avea certitudinea unui amestec omogen, se învelește într-o folie pentru a-l proteja de lumină, apoi se pune și se lasă să stea pe o baie de apă timp de 4—5 zile. Se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală de cîteva ori pentru a avea certitudinea că toate sărurile solubile au fost spălate.

Se evaporă filtratul și apa de spălare, combinate, pe o baie de aburi și se dizolvă reziduul obținut într-o cantitate minimă de acid clorhidric 6 N. Se transferă această soluție în coloana schimbătoare de anion și se eluează cu o cantitate de acid 6 N echivalentă cu de 3 ori volumul coloanei. Se îndepărtează eluatul. Se eluează ferul din coloană cu patru volume coloană de acid clorhidric 0,5 M. Excesul de clorură mercurică se reține pe rășina schimbătoare de anion, care astfel poate fi înlăturată. Se trece soluția conținînd ferul eluat într-un balon gradat de 250 ml și se aduce la semn cu apă.

Se transferă o parte alicotă din această soluție (care conține nu mai mult de 500 µg de fer) într-un balon gradat de 100 ml, se diluează pînă la un volum de circa 25 ml, se adaugă 5 ml soluție de clorhidrat de hidroxilamină și se lasă să stea timp de 5 minute. Apoi se adaugă 10 ml soluție de 1,10-fenantrolină și 10 ml soluție de citrat de amoniu, după care se aduce la semn cu apă. Se amestecă bine, se lasă să stea timp de 2 ore și se măsoară densitatea optică într-o cuvă de 1 cm, cu spectrofoto-

metrul fixat la lungimea de undă de 508 nm. Se folosește curba de etalonare pentru a stabili concentrația de fer din soluție și de aici se calculează conținutul de fer metalic al probei.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 0—25 ml din soluția de bază (care conține 0—500 μg fer) în baloane de 100 ml gradate și se diluează soluția din fiecare balon la volumul de 25 ml cu apă. Se adaugă soluțiile de clorhidrat de hidroxilamină, de 1,10-fenantrolină și de citrat de sodiu, apoi se măsoară densitățile optice, așa cum s-a arătat mai sus. Se construiește curba relației dintre densitatea optică și concentrația de fer metalic. Se obține o curbă de etalonare în formă de linie dreaptă.

DETERMINAREA FERULUI SULFATIC

Mineralele pirită și marcasită, ambele avînd formula FeS_2, sînt destul de răspîndite. Cînd zăcămintele care conțin aceste sulfuri au o „zonă de oxidare", se poate întîlni și mineralul melanterit-$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (numit și calaican). Acesta este un mineral instabil, pierzînd apa și oxidîndu-se prin expunere la aer și formînd sulfat feric bazic. Sulfatul total din rocile friabile puternic alterate care conțin melanterit și din concentratele minerale obținute din ele poate fi extras cu ușurință în apă care conține cîteva picături de acid sulfuric diluat, iar ferul poate fi determinat prin titrare cu soluție de dicromat de potasiu (v. mai departe — Ferul feros). Mineralele carbonatice nu rezistă în mediul acid în care se formează melanteritul.

DETERMINAREA FERULUI CARBONATIC

Sideritul-$FeCO_3$, ankeritul (un carbonat de fer, calciu și magneziu) și alți carbonați naturali care conțin fer se dizolvă încet în acid clorhidric diluat la temperatura camerei; dizolvarea se accelerează prin încălzire. Ferul care trece în soluție poate fi determinat prin titrare cu soluție de dicromat (v. mai departe Metode cu agenți reducători metalici). În timpul acestei dizolvări se pot descompune, parțial sau total, și alte minerale, astfel că o parte din ferul dizolvat poate proveni din alte minerale silicatice. Examinarea mineralogică a specimenului de rocă poate indica dacă sau nu determinarea ferului prin dizolvare în acizi este o metodă adecvată pentru ferul carbonatic.

DETERMINAREA FERULUI DIN SULFURI

Dificultatea de a determina ferul feros în prezența piritei și pirotitului este discutată în paragraful următor. Aceleași dificultăți apar cînd se încearcă să se determine ferul prezent în combinație cu sulf, în sensul că unele dintre sulfuri se oxidează în timpul sfărîmării rocii și că sulful și hidrogenul sulfurat care se eliberează prin atacarea mineralelor din grupa sulfurilor vor afecta starea de valență a ferului care derivă din alte minerale. O dată trecut în soluție, nu există mijloace de a diferenția ferul provenit din sulfuri de cel provenit din alte minerale. În plus, sulfurile de fer apar într-un număr de minerale care variază considerabil în ceea ce privește compoziția și rezistența la descompunere. Și în acest caz examenul mineralogic poate fi util pentru interpretarea rezultatelor și indicarea unei metode adecvate de analiză. În multe roci, mineralul sulfidic predominant este pirita. Pentru acestea, o valoare aproximativă a ferului se poate obține prin determinarea conținutului de sulf solubil în acid azotic.

O determinare directă a ferului conținut de sulfurile din roci, bazată pe rezistența la descompunere cu acid fluorhidric și acid sulfuric a fost descrisă de Trusov [3]. De notat însă că în acest procedeu, eventualul fer rezidual, feros sau feric, care poate apărea în mineralele cromit și magnetit va fi calculat ca fer din sulfuri, ceea ce conduce la erori în plus Pe de altă parte aceste erori se compensează într-o anumită măsură prin erorile în minus determinate de o ușoară oxidare a piritei. O adaptare a acestei metode se prezintă mai jos. Ea nu este aplicabilă la roci conținînd mineralul pirotit (pirotină), care este solubil în soluția acidă folosită.

Mod de lucru. Se descompune o porție de 0,5—1 g din proba de rocă, zdrobită nu prea fin, prin evaporare cu 10 ml de acid sulfuric 20 N și 10 ml acid fluorhidric într-o capsulă de platină sau de PTFE. După ce se răcește, se toarnă amestecul în 80 ml de soluție saturată de acid boric. Se colectează reziduul insolubil de roci care conține pirită pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală bine cu apă, pînă cînd apa de spălare nu mai dă o culoare de reacție cu soluție de tiocianat de amoniu.

Se transferă hîrtia de filtru și reziduul într-un creuzet de silice și se calcinează la temperatura de circa 800°. Apoi acesta se topește cu o cantitate minimă de pirosulfat de potasiu și se dizolvă topitura în acid sulfuric diluat. Trebuie să se obțină o soluție completă, însă uneori pe fundul paharului se poate depune puțin precipitat cristalin de sulfați insolubili. Se răcește soluția, se trece într-un balon gradat și se diluează cu apă pînă la semn. Ferul prezent în această soluție se determină prin unul dintre procedeele prezentate în continuare la descrierea metodei, și se raportează ferul din sulfuri ca FeS_2.

DETERMINAREA FERULUI FEROS

Uşurinţa cu care ferul feros este convertit în fer feric prin oxidare în aer este bine cunoscută, astfel că în cursul preparării probei de rocă şi în toate stadiile următoare ale determinării trebuie să se ia măsuri de precauţie pentru a reduce la minimum această oxidare. Hillebrand, făcînd observaţia că o oxidare parţială a ferului feros din rocă se produce în timpul zdrobirii şi măcinării probei, recomandă ca probele bogate în fer feros să nu fie mărunţite decît pînă la trecerea prin sita de 70 mesh. Folosirea de mojare mecanice a facilitat tendinţa de suprasfărîmare a probelor, astfel că sînt necesare multe cerneri dacă se doreşte să se evite o oxidare importantă. În cazuri speciale, sfărîmarea poate să fie finalizată sub alcool curat.

Prezenţa unei cantităţi apreciabile de sulfură care se dizolvă în acid împiedică determinarea ferului feros, deşi uneori se pot obţine valori aproximative. Pirita nu este uşor atacată de amestecul de acid fluorhidric cu acid sulfuric care se utilizează pentru descompunerea rocilor silicatice; în schimb alte sulfuri, cum este pirotitul, sînt mult mai intens descompuse, cu formare de hidrogen sulfurat, care conduce la reducerea unei părţi din ferul feric din rocă. Conţinuturile de fer feros şi feric care provin din pirotit pot fi corectate, dar rareori aceste corecţii sînt valabile, pentru că o parte din sulf se pierde, de obicei, şi atacul mineralului adeseori este incomplet.

Alţi constituenţi ai rocilor silicatice care afectează determinarea ferului feros sînt dioxidul de mangan (care apare în unele roci silicatice), vanadiul, care se oxidează la valenţa 5 (V) în timpul titrării (se poate aplica o corecţie dacă se cunoaşte conţinutul de vanadiu (III) al rocii) şi materia organică.

Grafitul ca atare nu pare să aibă vreun efect asupra determinării ferului feros, dar alte forme de materie organică pot compromite complet determinarea.

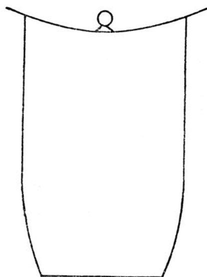


Fig. 41. Creuzet de platină folosit pentru determinarea ferului feros (creuzetul Pratt).

Metoda care se foloseşte uzual pentru determinarea ferului feros este cunoscută în unele laboratoare ca „metoda Pratt". Deşi forma în care se aplică diferă întrucîtva de aceea descrisă iniţial de Pratt [4], principiul s-a păstrat. Pentru determinare se foloseşte un „creuzet Pratt" de platină sau platină-iridiu, cu capacitatea de 80 ml (fig. 41).

Proba de rocă se descompune în acest creuzet folosind un amestec de acid fluorhidric cu acid sulfuric la punctul de fierbere. Creuzetul cu conţinutul se scufundă într-o soluţie de acid boric, iar ferul feros care se eliberează prin descompunere cu acizi se titrează cu un agent oxidant. Iniţial se folosea permanganat de potasiu, dar s-a observat că în prezenţa acidului fluorhidric se obţinea un punct final foarte slab. Un punct final

mai satisfăcător se obține cu dicromat de potasiu, folosind ca indicator difenilaminosulfonat de bariu.

Îmbunătățirile aduse metodei Pratt includ unele dispozitive de eliminare a aerului din probă în cursul descompunerii — cum este aparatul de cupru conceput de Harris [5] și cutia de plumb concepută de Treadwell [6], în care se menține o atmosferă de dioxid de carbon.

Lo Sun Jen [7] a realizat un pahar de laborator de 400 ml din PTFE, prevăzut cu un capac bine etanșat. Acesta înlocuiește creuzetul de platină folosit de Pratt. În pahar se adaugă acid boric și acid fosforic după ce proba de rocă a fost descompusă complet.

Un alt procedeu de determinare titrimetrică a ferului feros din minerale și roci silicatice a fost conceput de Wilson [8, 9]. Descompunerea probei de rocă se face la temperatura camerei, în prezența unui exces de soluție de vanadat. Excesul de agent de oxidare se determină prin titrare cu fer feros. Vanadiul la starea de valență III din roci nu interferă, însă materia organică, dioxidul de mangan și „sulfurile care se descompun în acid“ împiedică determinarea.

Reichen și Fahey [10] au încercat și ei introducerea unui oxidant — în acest caz dicromat de potasiu — în scopul de a preveni crearea unei atmosfere de oxidare a ferului feros eliberat cu ajutorul acizilor sulfuric și fluorhidric. De notat însă că în acest caz intervine o anumită reacție între dicromat și acidul fluorhidric, intensitatea acestei reacții părînd să fie proporțională cu cantitatea de dicromat în exces. De aceea se poate aprecia că este de preferat procedeul lui Wilson bazat pe folosirea vanadatului de amoniu.

Cînd în componența rocilor supuse analizei intră minerale rezistente care conțin fer feros, cum sînt cromitul și staurolitul, atunci descompunerea cu acizi trebuie înlocuită printr-un procedeu de topire, așa cum a făcut Rowledge [11]. Procedeul implică topirea cu fluorură de sodiu și oxid boric într-un tub de sticlă etanș. Modificări la acest procedeu au adus Vincent [12], Groves [13] și Meyrowitz [14].

Procedee colorimetrice de determinare a ferului feros din probe în cantități mici au fost descrise de Shapiro [15] și Wilson [9], care au folosit respectiv 1,10-fenantrolină și 2,2′-dipiridil. Metoda lui Wilson implică folosirea de soluții de beriliu (foarte periculoase) pentru complexarea ionilor de fluorură; procedeul care se prezintă aici este cel conceput de Shapiro, care a folosit acid boric în acest scop.

Dificultățile metodei Pratt au fost discutate de French și Adams [6] care au recomandat folosirea de flacoane de polipropilenă cu gura largă cu capac filetat și o autoclavă mică pentru descompunerea probei. Acești autori au recomandat, de asemenea, folosirea unui amestec fierbinte de acid sulfuric cu acid fluorhidric. Deși această recomandare poate să fie ideală pentru unele roci, există pericolul ca reacția să fie prea violentă cu altele, astfel că trebuie utilizată cu precauție. De asemenea, folosirea soluțiilor de beriliu pentru a complexa ionii de fluorură este riscantă, operațiile trebuind executate cu stricta respectare a regulamentului de manipulare, supraveghere și depozitare a soluțiilor care conțin beriliu.

METODA PRATT

Reactivi: *Soluție saturată de acid boric.*

Soluție de difenilaminosulfonat de bariu. Se dizolvă 0,15 g reactiv în 50 ml apă.

Soluție standard de dicromat de potasiu. Se dizolvă 3,268 g de dicromat de potasiu pur și uscat în 2 l de apă. Pentru majoritatea scopurilor, această soluție poate fi considerată ca standard N/30, dar pentru lucrări de precizie ea trebuie standardizată prin titrare în comparație cu o soluție preparată din fer pur.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g de pulbere de rocă într-un creuzet de platină Pratt, se umezește cu puțină apă distilată recent preparată și se adaugă 10 ml de acid sulfuric 20 N, apoi din nou apă recent distilată, fiartă, pînă cînd creuzetul se umple aproximativ pînă la jumătate. Se acoperă creuzetul cu capacul de platină, apoi se pune pe un suport triunghiular, deasupra unei flăcări mici protejată de curenți de aer și se aduce repede conținutul creuzetului la punctul de fierbere. Se dă ușor la o parte capacul și se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat; se pune capacul la loc și se aduce repede la fierbere. Se continuă fierberea timp de 7—10 min. În timpul fierberii, din creuzet, pe sub capac trebuie să iasă un jet constant de vapori, reprezentînd oxigenul atmosferic. Dacă proba este în măsură apreciabilă descompusă numai de acid sulfuric, atunci creuzetul trebuie umplut cu dioxid de carbon dintr-un mic generator înainte de adăugarea acidului.

Se îndepărtează flacăra și se scufundă creuzetul și capacul într-o soluție de acid boric, care se prepară adăugînd 30 ml soluție saturată de acid boric la 150 ml de apă distilată rece, recent preparată. Se clătesc creuzetul și capacul și se dau la o parte. Se adaugă 10 ml de acid fosforic siropos și 5 picături soluție de difenilaminosulfonat de bariu, apoi se titrează imediat ferul feros cu soluție de dicromat de potasiu. După terminarea titrării, se lasă paharul să stea, apoi se decantează soluția apoasă. Dacă rămîn granule sau particule colorate închis, ceea ce este un indiciu că pulberea de rocă nu a fost atacată complet, acestea trebuie colectate și supuse din nou tratamentului de mai sus. Dacă rămîne o cantitate apreciabilă de material neatacat după o fierbere prelungită, atunci materialul de rocă ce se analizează trebuie măcinat mai fin înainte de a repeta descompunerea.

Indicatorul nu va schimba de culoare în absența ferului feros și o determinare „martor" nu va da, deci, un punct final. De aceea, înainte de titrare, la soluția martor se va adăuga o mică cantitate de soluție de sulfat de feroamoniu și se face corecția necesară la volumul de soluție de dicromat de potasiu folosită.

METODA WILSON

Aparatură. Se folosește un vas de polietilenă cu o capacitate de 75—100 ml, cu un capac care se fixează etanș, așa cum se arată în fig. 42. De

notat că vasul poate să fie confecționat și din polipropilenă sau policarbonat.

Reactivi: *Soluție de vanadat de amoniu.* Se dizolvă 5 g de metavanadat de amoniu și 2 g hidroxid de sodiu în 100 ml apă.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g de rocă (pulbere) în vasul de polietilenă, se adaugă cu pipeta 2 ml de soluție de vanadat și 10 ml de acid fluorhidric concentrat (măsurat cu un cilindru gradat). Se acoperă vasul cu capacul lui ermetic și se lasă să stea pînă cînd pulberea de rocă se descompune complet, adică pînă cînd se dizolvă toate granulele. Nu trebuie să se confunde însă aceste granule cu precipitatul de fluorură care se separă, de regulă, în acest timp. Pentru majoritatea rocilor, descompunerea va fi completă după ce amestecul a fost lăsat să stea o noapte sau cel mult două nopți. Sînt rare cazurile cînd descompunerea necesită un timp mai îndelungat.

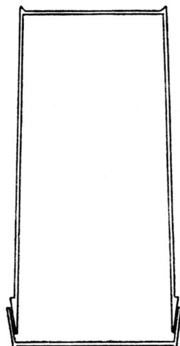


Fig. 42. Recipient de polietilenă folosit pentru determinarea ferului feros prin metoda Wilson.

După ce descompunerea este completă, se adaugă 30 ml de acid sulfuric 10N în vas și se clătește conținutul într-un pahar de laborator de 800 ml, în care s-a pus în prealabil o cantitate de 250 ml de soluție saturată de acid boric. Se adaugă 5 picături de soluție de difenilaminosulfonat de bariu, se agită pînă cînd precipitatul de fluorură s-a dizolvat aproape în totalitate și se titrează soluția cu o soluție feroasă standard. Se titrează, de asemenea, o soluție martor, preparată similar dar fără să conțină probă de rocă, precum și o alicotă de 2 ml de soluție de vanadat de amoniu. Această cantitate de vanadat de amoniu (0,1 g) este suficientă pentru roci care conțin pînă la 12% fer feros și ea trebuie mărită sau micșorată dacă proba analizată conține mai mult sau mai puțin fer feros.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A FERULUI FEROS

În procedeul titrimetric conceput de Wilson, descris mai înainte, ferul feros eliberat prin dizolvarea rocii silicatice în acid fluorhidric este separat imediat din soluție, prin reacția cu vanadat de amoniu.

O altă metodă de a extrage din soluție ferul feros liber este combinarea cu un reactiv, chelatizant adecvat, cum sînt 1,10-fenantrolina, 2,2′-dipiridilul sau alți cîțiva reactivi asemănători. Procedeul prezintă avantajul suplimentar că intensitatea chelatizării feroase (deci a ferului feros din proba de rocă) poate fi observată prin măsurarea densității optice a soluției colorate. Procedeul prezentat mai jos este cel descris de Shapiro [15], care îl recomandă pentru roci ce conțin material oxidabil, cum sînt materia organică sau sulfurile minerale, pentru care pe altă cale nu se obțin rezultate demne de încredere.

Prin descompunerea majorității rocilor se obține o soluție tulbure, datorită prezenței fluorurilor și sulfaților în soluție. Măsura în care această turbiditate voalează traiectoria luminii spectrofotometrului se determină prin măsurarea densității optice la o altă lungime de undă, mai mare. Valoarea obținută se scade din densitatea optică înregistrată la lungimea de undă mai mică.

În condițiile de fierbere pînă la evaporare în care se lucrează, complexul feros-fenantrolinic nu este complet stabil, culoarea slăbind cu circa 1% la fiecare 3 minute de repaus. O perioadă prea scurtă de evaporare poate avea ca rezultat atacul incomplet al probei, iar o perioadă prea lungă poate duce la reducerea accentuată a sensibilității. Se estimează că o durată de 30 minute reprezintă un compromis rezonabil. Eroarea introdusă de procesul de decolorare poate fi limitată folosind pentru etalonare rocă silicatică al cărui conținut de fer feros se cunoaște.

Aparatură. Flacoane (baloane) de polietilenă cu capacitatea de circa 25 ml.

Reactivi: *1,10-fenantrolină,* reactiv solid sub formă de pulbere.

Acid boric. Se dizolvă 5 g de reactiv în 100 ml apă caldă și se lasă să se răcească.

Soluție de citrat de sodiu. Se dizolvă 50 g de dihidrat în 500 ml apă și se filtrează dacă este necesar.

Eșantion de referință. Se alege o rocă silicatică cu compoziția similară cu a probei care se analizează, și al cărui conținut de fer feros este cunoscut.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de probă de rocă fin sfărîmată într-un flacon uscat de polietilenă și o cantitate similară de rocă de referință într-un alt flacon. Într-un al treilea flacon se pune soluția martor. Se adaugă 20 mg de 1,10-fenantrolină în fiecare, apoi 3 ml de acid sulfuric 4 N și 0,5 ml de acid fluorhidric concentrat. Se mută flacoanele pe o baie de abur într-o ordine fixată (astfel ca primul pus pe baie să fie primul care se dă la o parte) și se lasă timp de 30 minute.

În timpul cît flacoanele se află pe baia de abur, se pun cîte 5 ml soluție de acid boric într-o serie de baloane gradate de cîte 100 ml fiecare. În ordinea în care au fost puse pe baia de apă, flacoanele se dau la o parte și, cît mai repede posibil, se adaugă 20 ml soluție de acid citric în fiecare flacon. Apoi, cît mai repede posibil, fiecare flacon va fi pus din nou pe baia de apă, unde se lasă încă 30 minute. Se transferă, după aceea, conținutul din fiecare flacon într-unul din baloanele de 100 ml, folosind puțină apă pentru a le clăti. Se diluează cu apă pînă la semn și se amestecă bine.

Cu un spectrometru fixat la lungimile de undă de 555 nm și 640 nm se măsoară densitățile optice ale soluțiilor, folosind soluție martor ca referință. Pentru fiecare soluție, se scade densitatea optică înregistrată la 640 nm din cea înregistrată la 555 nm și se determină conținutul de fer feros al probei prin raportare la diferența de densitate optică măsurată pentru roca silicatică al cărui conținut de fer feros este cunoscut.

DETERMINAREA FERULUI FEROS DIN ŞISTURI CĂRBUNOASE

Importanţa cunoaşterii conţinutului de fer feros din şisturi cărbunoase l-a făcut pe Nicholls [17] să propună o metodă de determinare cu o toleranţă de pînă la 4% carbon. Şistul se descompune prin încălzire cu acid fluorhidric şi acid sulfuric, iar excesul de fluorură este complexat cu acid boric prin procedeul uzual. Ferul feros este lăsat să reacţioneze cu monoclorură de iod, iar iodul pus în libertate se titrează cu soluţie standard de iodat de potasiu. Această metodă de determinare a fost propusă de Heisig [18] în 1928 şi a fost aplicată ulterior de Hey [19] pentru determinarea ferului feros din roci silicatice. Procedeul este descris în detaliu mai jos. Ca şi în cazul altor metode în care pentru determinarea ferului feros se recurge la descompunerea probei cu acid fluorhidric şi acid fosforic, şi în acest caz se poate produce o interferenţă din cauza prezenţei sulfurilor minerale.

Reactivi: *Tetraclorură de carbon.*

Soluţie de monoclorură de iod. Se dizolvă 10 g iodură de potasiu şi 6,44 g iodat de potasiu în 150 ml acid clorhidric 6 N.

Soluţie standard de iodat de potasiu 0,1 N (M/40). Se dizolvă 5,35 g de iodat de potasiu uscat şi pur în apă şi se aduce la semn cu apă într-un balon de 1 l.

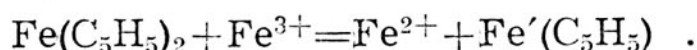
Mod de lucru. Se cîntăreşte o cantitate de 0,5 g de probă fin sfărîmată într-un creuzet de platină, se umezeşte cu apă, se adaugă 10 ml acid sulfuric 20 N şi 5 ml acid fluorhidric concentrat. Se acoperă creuzetul cu un capac adecvat şi se fierbe încet timp de 5 minute, sau pînă cînd se constată că descompunerea este completă. Se toarnă conţinutul din creuzet într-un pahar de laborator de 100 ml conţinînd 2 g de acid boric solid, se clăteşte creuzetul de platină şi capacul cu apă distilată rece şi se toarnă apa de spălare în pahar pentru a obţine circa 5 ml de soluţie.

Se toarnă această soluţie într-un flacon de 200—250 ml care conţine 75 ml acid clorhidric concentrat şi 6 ml soluţie de monoclorură de iod preparată. Se clăteşte paharul adăugînd lichidul de spălare în flacon şi se diluează soluţia pînă la circa 150 ml. Apoi se adaugă 10 ml tetraclorură de carbon, se astupă flaconul şi se agită timp de 20 secunde. În acest stadiu, stratul de tetraclorură de carbon trebuie să fie colorat purpuriu intens cu iodul extras din faza apoasă. Culoarea poate fi parţial neclară din cauza prezenţei materialului cărbunos, care tinde să se separe la interfaţă. Se titrează soluţia prin adăugare de soluţie standard de iodat de potasiu dintr-o biuretă, scuturînd flaconul cu intermitenţă, pînă cînd culoarea purpurie dispare din stratul organic. În continuare se adaugă încă 10 ml de tetraclorură de carbon, pentru a se forma o zonă lipsită de material cărbunos pe fundul flaconului, în care punctul final (dispariţia completă a culorii purpurii) să poată fi detectat cu uşurinţă. Către sfîrşitul titrării se agită conţinutul flaconului, după adăugarea fiecărei picături de soluţie de iodat de potasiu.

DETERMINAREA FERULUI FERIC

Determinarea directă a ferului feric este rareori necesară în analiza rocilor silicatice, conținutul acestuia putînd fi dedus cu o exactitate satisfăcătoare prin scăderea ferului feros din ferul total determinat separat, ambele fiind exprimate ca Fe_2O_3. Așa cum s-a notat în subparagraful anterior, prezența mineralelor din grupa sulfurilor și a materialului cărbunos poate conduce (datorită reducerii ferului trivalent) la erori apreciabile în determinarea conținutului de fer feros, ceea ce implicit se reflectă în calcularea conținutului de fer feric. Se admite uneori premisa că sulfurile minerale prezente în aceste roci sînt insolubile în amestecul de acid fluorhidric cu acid sulfuric folosit la determinarea ferului feros, deci că această determinare nu ar fi afectată. Această considerație este în mare măsură, dar nu în totalitate, fondată pentru pirită (FeS_2) care este mineralul — sulfură ce apare cel mai frecvent în roci silicatice. De aceea cînd proba conține pirită în cantități mai mari decît sub formă de urme, ferul legat de sulfuri, calculat ca Fe_2O_3, se adaugă la ferul feros (calculat de asemenea ca Fe_2O_3) înainte de a calcula ferul feric. Pirotitul și alte cîteva sulfuri sînt solubile în măsură apreciabilă în amestecul de acizi folosit la determinarea ferului feric.

La nevoie se poate face determinarea directă a ferului feric prin titrarea directă a soluției în care a fost dizolvată roca, fără să se adauge acid azotic sau un alt agent de oxidare, dar folosind ca titrant soluție de clorură titanoasă sau de sulfat de titan. În principiu, această metodă poate asigura o determinare mai precisă a conținutului de fer feric decît metoda calculării prin diferență, în special atunci cînd raportul fer feric la fer feros este mic. Metoda, descrisă mai jos, elaborată de Murphy et al. [1], implică titrarea ferului feric din soluție cu ferocen (ferodiciclopentadienil), pe baza reacției



$$Fe(C_5H_5)_2 + Fe^{3+} = Fe^{2+} + Fe'(C_5H_5) \; .$$

În prezența ionilor de cianat, punctul final este indicat de dispariția culorii roșii a tiocianatului feric și înlocuirea ei prin culoarea albastră a ionului de fericenium.

Reactivi: *Soluție de tiocianat de amoniu.* Se dizolvă 5 g de reactiv în 100 ml apă.

Soluție de Lissapol NDB. Se dizolvă 5 ml de detergent Lisapol NDB lichid (produs de Hopkin și Williams Ltd) în 95 ml de etanol 95%.

Soluție de ferocen. Se dizolvă 0,583 g de ferocen (ferodiciclopentadienil) în 2-metaxietanol și se diluează cu acest solvent pînă la 500 ml. Se păstrează într-un recipient de sticlă cu dop.

Soluție de acid boric, apoasă saturată.

Soluție de permanganat de potasiu 0,1% apoasă.

Soluție standard de fer feric. Se dizolvă 0,4911 g de sulfat feros de amoniu în circa 25 ml de apă care conține 10 ml de acid sulfuric 20 N și se adaugă un mic exces de apă de brom. Se evaporă soluția pînă la fumegarea acidului sulfuric, se răcește, se adaugă circa 100 ml apă. Se încălzește pînă se obține o soluție completă, apoi se transferă într-un balon gradat de 500 ml, se răcește la temperatura camerei și se aduce la semn cu apă. Această soluție conține 0,2 mg Fe_2O_3/ml. Se prepară, de asemenea, o soluție ferică, diluînd un volum din soluția standard de fer feric cu patru volume de apă. Dacă este necesar, conținutul de sulfat feros de amoniu poate fi controlat dizolvînd 1 g din acesta în apă, oxidînd cu apa bromată și precipitînd hidroxidul feric cu amoniac. Precipitatul trebuie filtrat, calcinat la 1 000° și calculat ca Fe_2O_3.

Mod de lucru. Într-un pahar curat de plastic de circa 250 ml, se pune o cantitate de 10 ml de acid boric saturat, iar într-un alt pahar, de aceeași capacitate, se pun 50 ml din aceeași soluție. Se pun la o parte pentru stadiul următor.

Într-un creuzet mare de platină (creuzetul Pratt) se pune o cantitate de 0,5 g de pulbere de rocă, se adaugă cîțiva mililitri de apă și 10 ml de acid sulfuric 20 N. Se completează apoi cu apă pînă cînd creuzetul se umple aproximativ la jumătate cu apă și se încălzește pînă la fierbere la flacără mică, protejată de curent. După cîteva secunde de fierbere se adaugă 10 ml de acid fluorhidric concentrat fără să se ia de pe foc, se pune imediat capacul și se notează timpul la care fierberea reîncepe. După 10 minute de fierbere se îndepărtează flacăra și repede se clătește capacul deasupra creuzetului cu soluție de acid boric din paharul de 100 ml. Se adaugă în continuare soluție de acid boric pînă cînd creuzetul aproape se umple și imediat se deșartă conținutul într-un pahar de laborator de 250 ml în care s-a pus în prealabil o cantitate de 100 ml soluție de acid boric. Se clătește creuzetul în pahar cu soluția de acid boric care a rămas în paharul de 100 ml, apoi se transferă tot conținutul într-un balon cotat de 200 ml, folosind apă fiartă și fără bule de aer pentru clătire și pentru diluție la semn.

Se transferă 20 ml din această soluție într-un pahar de laborator de sticlă cu capacitatea de 150 ml și se diluează pînă la circa 75 ml cu apă fierbinte. Se agită soluția și, după ce se adaugă 10 ml de soluție de tiocianat de amoniu și 2 ml de soluție de Lissapol NDB, se titrează cu soluție de ferocen. Punctul final este indicat în condițiile unei bune iluminări albe de apariția unei culori albastre fără nici o urmă de culoare roșie a tiocianatului feric. Se adaugă 1 ml de soluție ferică și se titrează din nou pînă la același punct final, notînd volumul total de titrant care s-a folosit. Titrarea se face folosind 1 ml de soluție de fer feric la care s-a adăugat 1 ml de acid sulfuric 20 N înainte de a dilua soluția de 75 ml, și se notează volumul de titrant necesar.

Pentru etalonarea soluției de ferocen se transferă 10 ml de soluție standard de fer feric, prin pipetare, într-un pahar de laborator de 150 ml, și se adaugă soluție de permanganat de potasiu, cîte o picătură, pînă cînd se observă un mic exces, apoi se diluează la 75 ml și se continuă așa cum s-a arătat mai sus, inclusiv cu adăugarea a 1 ml de soluție de fer feric.

DETERMINAREA FERULUI TOTAL

Există o diversitate de metode de determinare a conținutului total de fer din rocile silicatice și carbonatice. Metodele fotometrice sînt de cea mai mare utilitate pentru analiza probelor care conțin cantități mici de fer, dar pentru că aceste metode sînt dintre cele mai precise din această categorie, ele se aplică pe scară largă pentru determinarea ferului chiar cînd aceasta este prezent ca constituent major.

Mercy și Saunders [20] susțin că, totuși, metodele titrimetrice sînt mai precise decît cele fotometrice, deși diferențele pe care ei le-au determinat sînt destul de mici. Într-o comparație între două metode titrimetrice și trei metode fotometrice, metodele titrimetrice s-au dovedit a fi mai consecvente în ceea ce privește rezultatele, iar cele trei metode fotometrice au dat rezultate cu anumite diferențe, cu toate că toate cinci metodele dau aproximativ aceleași valori medii.

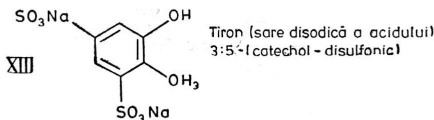
Pentru recuperarea ferului din soluție există cîteva metode de separare. Cea mai simplă este precipitarea cu apă amoniacală, urmată de filtrare și disoluția reziduului în acid clorhidric. Titaniul, vanadiul, cromul, fosforul, cea mai mare parte din aluminiu și ceva mangan vor acompania ferul. Este necesară o precipitare dublă pentru a îndepărta calciul și magneziul din compania ferului. Există procedee cu schimbători de ioni, cu rășini schimbătoare atît de cationi cît și de anioni. Procedeul cu schimbare de anion este deosebit de util pentru separarea ferului de aluminiu, titaniu, mangan și alte elemente metalice.

Procedeele de extracție cu solvenți se folosesc rareori la determinarea ferului din roci silicatice. De notat, totuși că într-o schemă concepută pentru determinarea a mai mulți componenți majori, Kiss [21] a utilizat o bine cunoscută separare bazată pe extracția ionului de cloroferat din soluție de acid clorhidric 7 M cu metilizobutilcetonă. Ferul din extractul organic este recuperat prin agitarea extractului cu apă.

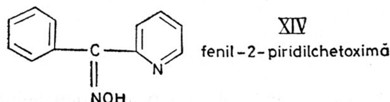
REACTIVI FOTOMETRICI PENTRU FER

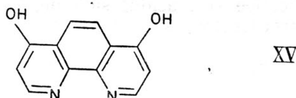
Există o varietate mare de reactivi coloranți propuși pentru determinarea ferului din roci silicatice și carbonatice. *Tironul* (sare disodică a acidului catechol-3,5-disulfonic, fig. XIII) este recomandat pentru determinarea din aceeași soluție a ferului și titaniului [22].

Complexul de fer este colorat violet, avînd un maxim de absorbție la lungimea de undă de 560 nm. Această soluție poate fi decolorată prin reducerea ferului cu ditionit de sodiu, rămînînd în soluție complexul de titaniu colorat galben. Acesta are un maxim de absorbție la 430 nm și nu absoarbe la lungimea de undă de 560 nm folosită pentru



determinarea ferului. Există păreri contradictorii în legătură cu *p*H-ul ce trebuie folosit pentru această determinare [23, 24]. Autorii indicați prin trimiterile bibliografice consideră că, pe lîngă o instabilitate a agentului reducător, ce conduce la formarea de sulf coloidal, folosirea tironului pentru determinarea ferului nu este cea mai indicată, între altele pentru că există reactivi superiori pentru determinarea titaniului.

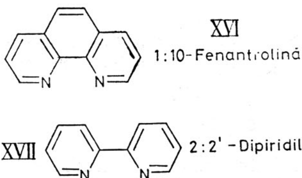




Atît *fenil-2-piridilketoxima* (fig. XIV) [25, 26] cît și *4,7-dihidroxi-1,10-fenantrolina* [27] numită și (*reactivul lui Snyder,* fig. XV) reacționează cu ferul feros în soluție alcalină, dînd produși colorați care au fost folosiți pentru determinarea ferului din roci silicatice. Ultimul reactiv este extrem de scump și pare să prezinte un avantaj neînsemnat (dacă nu chiar nul) față de primul. Într-o lucrare nepublicată [28] se arată că timpul care se cîștigă lucrînd cu roci silicatice în soluție alcalină a fost anihilat și chiar depășit de timpul necesar pentru separarea ferului aliat cu platină provenită din creuzetul folosit. Prin acest procedeu se pot produce pierderi de fer, uneori destul de mari.

1,10-Fenantrolina (fig. XVI) și *2,2′-Dipiridilul* (fig. XVII) sînt doi dintre reactivii cei mai frecvent utilizați pentru fer. Ambii reactivi formează cu ferul feros complecși colorați în roșu, stabili la intervale largi de temperatură și de concentrații de sare, nu necesită un control riguros al *p*H-ului, iar interferența altor elemente este neglijabilă. De asemenea, acești reactivi sînt complet stabili în stare solidă.

Complecșii feroși se formează rapid, sînt complet stabili în soluție apoasă și aceste soluții se supun legii Beer-Lambert. Procedeul descris mai jos se bazează pe folosirea 1,10-fenantrolinei, însă în același mod se poate folosi și dipiridil.



În trecut se folosea tiocianat de amoniu — NH_4CNS pentru determinarea fotometrică a ferului. Acesta prezintă mai multe dezavantaje, în special în comparație cu cei doi reactivi despre care s-a vorbit mai sus, Astfel, densitățile optice ale soluțiilor de tiocianat depind de condițiile în care se desfășoară reacția (temperatură, aciditate, exces de reactiv); de asemenea soluțiile se pot decolora și nu se supun complet legii Beer-Lambert. Abaterea de la această lege nu este considerată ca foarte gravă astfel că tiocianatul de amoniu se mai utilizează încă în mai multe laboratoare.

Alți reactivi care se mai folosesc pentru determinarea fotometrică a ferului din roci silicatice sînt acidul salicilic, EDTA și peroxidul de hidrogen (perhidrol), acetilacetona și acidul sulfosalicilic.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A FERULUI TOTAL

Unii analiști recomandă să se folosească un amestec de acid percloric cu acid fluorhidric pentru descompunerea rocilor și mineralelor silicatice și pentru volatilizarea silicei. Acidul percloric este ideal pentru cazurile cînd proba conține numai minerale care se descompun cu ușurință, cum sînt feldspații, dar temperaturile ceva mai ridcate care se realizează folosind acid sulfuric sînt de preferat pentru analiza rocilor silicatice, în general, adică inclusiv atunci cînd materialul conține o varietate de minerale accesorii. Chiar atunci cînd se folosește acid sulfuric, rămîne, uneori, o mică cantitate de reziduu de minerale neatacate, cum sînt turmalină, zircon, ilmenit și rutil, împreună cu bariu precipitat ca sulfat. Ferul conținut în acest reziduu se recuperează prin topire cu carbonat de sodiu și se adaugă la soluția principală în care s-a descompus roca. Dacă este necesar, conținutul de bariu din rocă se poate determina din acest reziduu.

Ferul prezent într-o parte alicotă corespunzătoare de soluție de rocă este redus la starea bivalentă folosind clorhidrat de hidroxilamină, iar culoarea roșie dată de 1,10-fenantrolină se formează în soluția tamponată cu tartrat de amoniu. Maximul de absorbție apare la lungimea de undă de 508 nm (fig. 43) În fig. 44 este reprezentată curba de etalonare.

Reactivii folosiți pentru această determinare conțin, toți, mici cantități de fer; de aceea este deosebit de important ca soluția reactivă martor să fie preparată cu grijă. O atenție specială se va da curățirii aparaturii folosite, mai ales creuzetelor de platină și cuvelor spectrofotometrului.

Pentru materiale silicatice conținînd doar mici cantități de fer (de exemplu cuarț filonian sau cuarțit) se poate folosi sulfat de feroamoniu pentru prepararea soluției standard de fer folosită la etalonare, însă pentru cele care conțin mai mult de 1% fer se va folosi fer metalic pur.

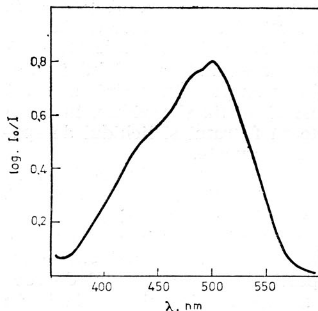


Fig. 43. Spestrul de absorbție al complexului de fer cu 1,10-fenantrolină (cuve de 1 cm, 0,6 μg Fe/100 ml).

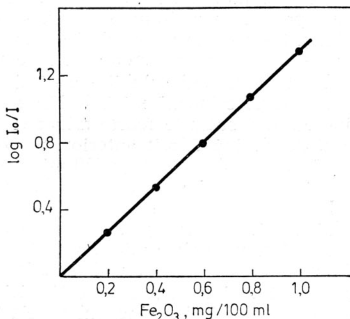


Fig. 44. Grafic de etalonare pentru fer cu 1,10-fenantrolină (cuve de 1 cm, lungime de undă 508 nm).

Reactivi: *Soluție de acid tartric.* Se dizolvă 10 g de reactiv solid în 100 ml apă.

Soluție indicator de p-nitrofenol. Se dizolvă 1 g de reactiv solid în 100 ml apă.

Soluție de clorhidrat de hidroxilamină. Se dizolvă 10 g de reactiv solid în 100 ml apă.

Soluție standard de fer de bază. Se cîntărește cu exactitate o cantitate de 0,112 g de fer pur într-un pahar mic de laborator, se adaugă 20 ml apă și 5 ml acid sulfuric 20 N. Se încălzește lent pînă cînd metalul s-a dizolvat complet apoi se diluează la 1 l cu apă. Această soluție conține 160 μg Fe_2O_3/ml.

Soluție standard de fer pentru lucru. Se pipetează 25 ml din soluția de bază într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă. Această soluție conține 40 μg Fe_2O_3/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de probă de rocă fin sfărîmată, într-un creuzet curat de platină, se adaugă 0,5 ml acid sulfuric 20 N (v. nota 1), cîteva picături de acid azotic concentrat și 10 ml de acid fluorhidric. Se

trece creuzetul pe o plită și se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se dă apoi creuzetul la o parte, se lasă să se răcească, se mai adaugă 5 ml de acid fluorhidric și încă o dată se încălzește pentru a se evapora acidul sulfuric. Se lasă din nou să se răcească, se clătesc marginile creuzetului cu puțină apă, se adaugă încă 2 ml de apă, se sfărîmă cu o baghetă de platină eventualii bulgări care se formează și se evaporă din nou pe plită, de data aceasta pînă la fumegarea abundentă a acidului sulfuric. Se lasă creuzetul să se răcească.

Se clătesc marginile creuzetului și se mai adaugă apă pînă aproximativ la jumătatea creuzetului. Se lasă să stea pe o plită cîteva minute, pentru ca reziduul solid să se dezintegreze și să treacă parțial în soluție. Se clătește reziduul și se toarnă soluția într-un pahar de laborator de 200 ml; se dă creuzetul la o parte, iar soluția se încălzește pînă cînd tot materialul solubil s-a dizolvat. Se colectează materialul insolubil rămas pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate fină, se spală bine cu acid sulfuric foarte diluat și transferă hîrtia și reziduul în creuzetul de platină folosit anterior. Se colectează filtratul și lichidul de spălare într-un balon cotat de 250 ml și se lasă la o parte.

Se usucă și se calcinează hîrtia, se topește eventualul reziduu cu carbonat anhidru de sodiu timp de cel puțin 30 minute, apoi se lasă să se răcească. Se extrage topitura cu apă, se clătesc soluția și reziduul și se trec într-un pahar mic. Se încălzește creuzetul cu puțin acid sulfuric diluat și se clătește această soluție acidă în pahar. În acest stadiu nu trebuie să mai rămînă neatacată nici o particulă din materialul de rocă ce se analizează, iar singurul precipitat trebuie să fie sulfatul de bariu care se va forma dacă proba conține o cantitate apreciabilă de bariu. Se colectează acest precipitat pe o bucată de hîrtie de filtru cu porozitate mică, se spală cu acid sulfuric foarte diluat și se dă la o parte. Se adaugă soluția de acid sulfuric și lichidul rezultat din spălarea precipitatului de sulfat de bariu la soluția conținută în balonul cotat de 250 ml și se diluează la semn cu apă.

Se pipetează o parte alicotă adecvată din această soluție într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 10 ml de soluție de acid tartric și o picătură de soluție indicator de *p*-nitrofenol, apoi amoniac concentrat, pînă cînd soluția devine galbenă. Se adaugă acid clorhidric diluat, picătură cu picătură, pînă cînd această culoare aproape dispare. Se răcește soluția la temperatura camerei, se adaugă 2 ml de soluție de clorhidrat de hidroxilamină și 10 ml de soluție de 1,10-fenantrolină, apoi se aduce la semn cu apă. Se amestecă bine, se lasă să stea 1 oră și se măsoară densitatea optică la lungimea de undă de 509 mm, în comparație cu o soluție martor, preparată în același mod dar fără să conțină material de rocă.

Etalonarea. Pentru construirea curbei de etalonare, utilizînd cuve de 1 cm ale spectrofotometrului, se pipetează părți alicote de 0—25 ml de soluție standard conținînd 0—1 mg Fe în baloane cotate de cîte 100 ml, se adaugă în fiecare 10 ml soluție de acid tartric și o picătură de soluție de *p*-nitrofenol. Se ajustează *p*H-ul adăugînd soluție de amoniac și de acid clorhidric, așa cum s-a arătat mai înainte, iar în final adăugînd

soluție de clorhidrat de hidroxilamină și 1,10-fenantrolină și diluînd la volum, cu apă. După ce se lasă să stea, se măsoară densitățile optice ale acestor soluții la 508 nm și cu valorile obținute se construiește graficul valorilor obținute față de concentrația în fer (fig. 60).

Note

1. Această cantitate de acid sulfuric este suficientă pentru material bogat în silice (>96% SiO_2) dar trebuie crescută pînă la 10 ml pentru roci care conțin cantități mai mici de silice și cantități proporțional mai mari de fer, aluminiu și alte elemente.

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ A FERULUI TOTAL

Procedeele de titrare pentru determinarea ferului total se bazează pe conversia prin titrare a ferului de o anumită valență la cealaltă valență. Titrarea ferului feric la fer feros nu s-a practicat niciodată, procedeele cele mai utilizate fiind cele de titrare a ferului feros spre fer feric.

a. Titrarea ferului total ca fer feros. Numai cîțiva dintre oxidanți dau rezultate bune în această titrare, între care dicromatul de potasiu sau sulfatul de ceriu. Permanganatul de potasiu poate oxida ionul de clorură, astfel că trebuie evitat să fie folosit cu soluții acide.

Pentru reducerea ferului feric s-a sugerat folosirea unei game diverse de agenți, deși unii dintre ei sînt departe de a fi ideali. Dioxidul de sulf și hidrogenul sulfurat, de exemplu, deși sînt reactivi reducători eficace, trebuie adăugați în exces, care apoi este dificil de înlăturat; pentru aceasta este necesară o fierbere prelungită, după care, totuși, mai rămîn, de obicei, unele urme de compuși de sulf; în plus există pericolul oxidării Fe^{2+} la Fe^{3+}. S-au recomandat, de asemenea, sulfat și clorură de titan, dar aceste soluții sînt instabile și nu se pot conserva perioade mai lungi. De fapt, ele nu prezintă nici un avantaj față de soluția de clorură stanoasă, care este un reducător convențional.

De notat că și atunci cînd se utilizează clorură stanoasă trebuie să se evite un exces mare, pentru că în caz contrar clorura de mercur care se adaugă pentru a îndepărta excesul de clorură stanoasă va fi redusă la starea metalică (de calamină). Hume și Kolthoff [32] au descris un procedeu de reducere a clorurii stanoase prin adăugarea de cacothelină pentru a indica prezența unui mic exces de clorură stanoasă. Acest exces este titrat apoi cu soluție de sulfat de ceriu înainte de titrarea ferului feros cu același reactiv.

b. Reducerea cu clorură stanoasă. În această metodă se folosește clorură stanoasă pentru a reduce la starea divalentă ferul feric eventual prezent în soluție. În procedeul care se descrie mai jos, excesul de clorură stanoasă se îndepărtează prin titrare cu soluție standard de sulfat de ceriu. De menționat și procedeul mai vechi cu clorură mercurică pentru care se face titrarea de dicromat.

Reactivi: *Soluție de clorură stanoasă.* Se dizolvă 7,5 g dihidrat de soluție stanoasă în 100 ml acid clorhidric 6 N. Se prepară proaspătă la intervale dese.

Soluție standard de sulfat de ceriu 0,03 N. Se dizolvă 10 g de sulfat ceric în apă conținînd 50 ml acid sulfuric 20N și se diluează la semn într-un balon cotat de 1 l. Se etalonează prin titrare în comparație cu o soluție de fer pur sau, și mai bine, în comparație cu oxid arsenios, în prezența tetraoxidului de osmiu (catalizator).

Cachotelină reactiv. Se macină 0,5 g de reactiv solid care a fost umezit cu 0,5 ml apă. Se adaugă încă 50 ml apă. Se agită înainte de utilizare.

Soluție indicator de feroină. Se dizolvă 0,742 g de 1,10-fenantrolină monohidrat, în 50 ml de soluție care conține 6,95 g de sulfat de sodiu (heptahidrat) la 1 l.

Soluție de clorură mercurică saturată.

Soluție standard de dicromat de potasiu 0,03N. Se usucă o mică cantitate de reactiv pur la temperatura de 150° timp de 4 ore, apoi se dizolvă circa 1,5 g în apă și se diluează cu apă la volumul de 1 l într-un balon cotat. Concentrația acestei soluții se poate calcula din greutatea materialului dizolvat; dar, pentru o mai mare precizie, soluția care rezultă se va etalona prin titrare prin comparație cu o soluție etalon de fer.

Soluție indicator de difenilamină. Se dizolvă 10 mg sulfonat de difenilamină (sare de sodiu) într-un amestec de 50 ml apă și 50 ml acid fosforic siropos.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de material din proba de rocă adusă în stare de pulbere (vezi nota 1) într-o capsulă de platină, se umezește cu apă și se adaugă 5 ml de acid percloric concentrat și 10 ml de acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o plită și se încălzește, la început pentru evaporarea acidului percloric, apoi pînă la uscarea completă. Se lasă să se răcească, se umezește reziduul uscat cu puțin acid percloric și din nou se evaporă pînă la uscare pe o plită. Peste reziduu, se adaugă 5 ml de apă și 5 ml de acid clorhidric concentrat, apoi se încălzește pînă cînd tot materialul solubil trece în soluție. La anumite roci se realizează solubilizarea completă în acest stadiu. La altele rămîne puțin reziduu insolubil în acid clorhidric. Se colectează acest reziduu pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu apă, se usucă și se calcinează într-un creuzet mic de silice. Se adaugă puțin pirosulfat de potasiu la reziduu și se încălzește pînă cînd se obține o topitură mată. Se lasă topitura să se răcească, se extrage în puțin acid clorhidric diluat și se adaugă la soluția principală de rocă (v. nota 2).

Se diluează soluția la circa 75 ml, se adaugă 5 ml de acid clorhidric concentrat, se încălzește pînă aproape de fierbere și se adaugă soluție de clorură stanoasă, picătură cu picătură, pînă cînd culoarea galbenă a soluției dispare complet. Se adaugă încă a picătură de clorură stanoasă.

Se lasă să se răcească și se adaugă 5 picături de cachotelină (suspensie) care virează culoarea în violet intens. Se titrează această soluție, picătură cu picătură, cu soluție de sulfat ceric, pînă cînd culoarea violetă se schimbă, trecînd mai întîi în brună, apoi la galben propriu-zis. Cînd se estimează că virajul culorii se apropie de punctul final, poate să apară necesitatea de a mai adăuga 2—3 picături de suspensie indicator de cachotelină pentru a se observa mai bine momentul în care se ajunge la acest punct.

Se adaugă 125 ml de apă, 6 ml de acid sulfuric 20 N și 3 picături de soluție indicator de feroină și se titrează cu soluție standard de sulfat ceric, pînă la dispariția culorii roșii pe care o dă indicatorul cu ferul feros. Înainte de a calcula conținutul de fer total, din valoarea obținută prin titrare se va scădea valoarea soluției reactive martor.

Excesul de clorură stanoasă poate fi îndepărtat, de asemenea, adăugînd 5 ml de soluție de clorură mercurică și lăsînd soluția să stea timp de 5 minute, de preferință în mediu de gaz inert, cum este azotul sau dioxidul de carbon. Apoi se adaugă 50 ml apă și 10 ml soluție indicator de difenilamină și se titrează cu soluție de dicromat de potasiu 0,03 N pînă cînd culoarea virează la roșu estompat.

Note

1. Proba avînd această greutate trebuie titrată cu circa 30 ml de soluție oxidantă 0,03 N în cazul rocilor care conțin în jur de 6% Fe. Pentru rocile bazice și pentru alte roci bogate în fer, greutatea va fi redusă. Se poate folosi ca oxidant și o soluție 0,1 N.

2. Prin această tratare se vor descompune practic aproape toate mineralele de fer. Dacă rămîne, totuși, ceva reziduu, acesta va fi colectat și topit cu puțin hidroxid de sodiu, topitura va fi dizolvată în apă conținînd puțin acid clorhidric, iar soluția obținută va fi adăugată la soluția principală în care a fost dizolvată roca.

3. Conținutul de fer total al rocilor carbonatice poate fi determinat în același mod ca și din roci silicatice, cu deosebirea că în stadiul inițial al descompunerii este suficient ca materialul supus analizei să fie evaporat pînă la uscare, cu acid clorhidric. După dizolvarea reziduului în acid clorhidric diluat, materialul insolubil care, eventual, mai rămîne se descompune prin topire cu puțin carbonat anhidru de sodiu.

c. Metode bazate pe agenți reducători metalici. Deși au fost recomandate mai multe metode pentru reducerea ferului feric la fer feros, numai două dintre ele — zincul și argintul — se folosesc pe scară largă la analiza rocilor silicatice. Un reducător Jones de zinc amalgamat este mai puțin recomandabil să fie folosit în acest scop, deoarece se produce o considerabilă interferență de către titaniu, care este redus la Ti^{3+}. Cromul și vanadiul, care pot fi prezente în cantități minore, sînt reduse la Cr^{2+} și respectiv V^{2+}. Mai multe alte elemente pot fi reduse prin trecerea prin reducător, dar acestea, de obicei, sînt prezente în cantități mici și nu dau interferențe.

Nici titaniul, nici cromul (Cr^{3+}) nu se reduc prin trecerea printr-un reducător de argint; doar vanadiul V^{5+} este redus la V^{4+}. Formarea de

perhidrol (apă oxigenată) în reducători de argint, semnalată de Miller și Chalmers [30], împiedică reducerea completă a ferului feric; pentru a contracara acest efect se folosesc soluții saturate în dioxid de carbon. Reducătorii de argint favorizează și reducerea platinei (Pt^{4+} trece în Pt^{2+}) provenită din vasele folosite pentru determinare, deranjînd titrarea ferului prin catalizarea reducerii titaniului. Pentru a evita această interferență se poate recurge la utilizarea pentru topire a creuzetelor de aur sau de argint.

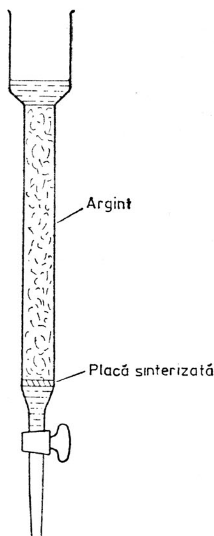


Fig. 45. Reducător de argint.

Metoda pe care o prezentăm în detaliu este cea descrisă de Mercy și Saunders [20], care au folosit un reducător de argint și titrarea cu soluție standard de dicromat de potasiu. Materialul silicatic este descompus prin topire cu un amestec de carbonat de sodiu și sticlă de borax într-un creuzet de argint.

Aparatură. Se folosesc creuzete de argint de 4 ml, cu capace tot de argint. Argintul se topește la temperatura de 960°, așa că topirea trebuie supravegheată; în nici un caz ea nu trebuie făcută deasupra flăcării deschise a arzătorului cu gaz. Pentru limpezire, în creuzete se poate topi puțin hidroxid de sodiu iar topitura se extrage cu apă. După ce extractul a fost transferat, creuzetul se fierbe cu acid clorhidric 6 N.

Reducătorul de argint (fig. 45) constă dintr-o coloană (tub) de sticlă lungă de circa 15 cm și cu diametrul de 1,5 cm, cu robinet de închidere. Argintul metalic se prepară prin precipitare din soluție de azotat de argint cu cupru metalic și, după ce se transferă în coloană se spală cu acid clorhidric N saturat cu dioxid de carbon. Metalul argint se ține tot timpul acoperit cu acest acid și nu trebuie lăsat să ajungă la uscare. Înainte de a fi folosit, prin reductor se trece o soluție conținînd circa 5 mg sulfat feros în 50 ml acid clorhidric N, pentru a îndepărta toate urmele de perhidrol din coloană; apoi acesta se spală cu circa 120 ml acid clorhidric N, saturat cu dioxid de carbon.

Reactivi: *Amestec de topire.* Se amestecă 30 g de carbonat anhidru de sodiu cu 20 g sticlă de borax.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g de probă de rocă fin sfărîmată într-un creuzet de argint. Se adaugă aproximativ 4 g de amestec de topire și se amestecă bine cu o spatulă mică de nichel sau de platină. Se scutură particulele care aderă pe spatulă înapoi în creuzet și se acoperă cu un strat subțire de amestec de topire. Se acoperă creuzetul cu un capac de argint și se introduce într-un cuptor electric. Se crește încet temperatura, de la cea ambiantă pînă la circa 880° într-un interval de

timp de cel puțin 1 oră și se menține la această temperatură pentru încă 1 oră. Se scoate creuzetul și se lasă să se răcească.

Se transferă creuzetul și capacul într-un pahar de laborator de 150 ml și se extrage topitura cu 30 ml apă și 20 ml acid clorhidric 6 N, prin încălzire lentă pe o plită fierbinte sau pe o baie de apă. Cînd dezintegrarea este completă și tot materialul solubil s-a dizolvat, se clătesc creuzetul și capacul. Dacă rămîne ceva reziduu, acesta trebuie colectat, spălat cu apă, uscat și topit cu o cantitate mai mică de amestec de topire.

Se trece toată soluția prin reducătorul de argint și se clătește coloana cu 120 ml acid clorhidric saturat în prealabil cu dioxid de carbon și adăugat în porții mici. Se colectează eluatul și apa de spălare într-un pahar conic în care s-a introdus în prealabil o mică bucată de marmoră și cîțiva ml de acid clorhidric, pentru a crea o atmosferă de dioxid de carbon. Se adaugă 10 ml acid sulfuric 20 N și 10 ml soluție indicator de difenilamină, apoi se titrează ferul feros cu o soluție standard 0,03 N de dicromat de potasiu. Se determină, de asemenea, valoarea reactivului martor, care se scade din titru înainte de a calcula conținutul de fer total al probei luată în analiză.

TITRAREA FERULUI TOTAL CA FER FERIC

Dificultățile care se întîmpină la reducerea ferului feric din soluția în care a fost dizolvată proba de rocă pot fi evitate prin titrarea nu de la feros la feric ci de la feric la feros. Thornton și Chapman [31] au descris un procedeu în care au utilizat permanganat de potasiu pentru a avea siguranța că tot ferul prezent este în starea de valență cea mai mare, apoi au titrat ferul feric cu o soluție standard de sulfat titanos. Punctul final a fost indicat de dispariția culorii roșii date de ferul feric cu tiocianat. Pentru a aprecia acest punct este necesară o anumită experiență, deoarece reacția este lentă aproape de punctul final.

În această determinare interferă acidul azotic, acidul fluorhidric liber, vanadiul, molibdenul și alte cîteva elemente metalice. Reactivul se poate prepara dizolvînd titaniu spongios în acid sulfuric; după preparare acesta trebuie păstrat sub un strat subțire de hidrocarbură inertă și protejat de lumina solară. Soluțiile de sulfat titanos se oxidează foarte ușor, astfel că sînt necesare precauții speciale la livrarea și păstrarea unei astfel de soluții în cursul analizei. Experiența a arătat că sulfatul titanos trebuie etalonat la intervale scurte de timp pentru ca rezultatele obținute prin folosirea lui să aibă o precizie satisfăcătoare.

Pentru această titrare se poate folosi și azotat mercuros [3], probabil și alți titranți, cum sînt soluțiile de sulfat vanados și sulfat cromos. Și acești reactivi trebuie protejați de oxidarea atmosferică și nu par să prezinte vreun avantaj semnificativ asupra soluțiilor de sulfat titanos.

Ferul feric mai poate fi titrat cu soluții de EDTA; pentru indicarea punctului final al reacției nu sînt indicați nici tiocianatul de amoniu nici acidul salicilic, ci este de preferat un indicator de redox, de exemplu albastru variamin B [32].

Pribil şi Vesely [33] au propus un procedeu de titrare indirectă, constînd din adăugarea unui exces de soluţie de EDTA şi titrarea acestui exces cu soluţie de bismut, thoriu sau plumb, folosind oranj de xilenol ca indicator.

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. EASTON A. J. and LOVERING J. F., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1963) **27**, 753.
2. FRIEDHEIM C., *S. B. Akad. Wiss. Berlin* (1888) 345.
3. TRUSOV YU. P., *Zhur, Anal. Khim.* (1959) **14**, 139.
4. PRATT J. H., *Amer. J. Sci.* (1894) **48**, 149.
5. HARRIS F. R., *Analyst* (1950) **75**, 496.
6. TREADWELL F. P., *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie* (1913) **2**, p 425, (6th ed).
7. LO-SUN JEN, *Anal. Chim. Acta* (1973) **66**, 315.
8. WILSON A. D., *Bull. Geol. Surv. Gt. Brit.* (1955) (9), 56.
9. WILSON A. D., *Analyst* (1960) **85**, 823.
10. REICHEN L. E. and FAHEY J. J., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1 144-B, 1962.
11. ROWLEDGE H. P., *J. Roy. Soc. W. Aust.* (1934) **20**, 165.
12. VINCENT E. A., *Geol. Mag.* (1937) **35**, 86.
13. GROVES A. W., *Silicate Analysis*, Allen & Unwin, London, 1951 (2nd ed.).
14. MEYROWITZ R., *Analyt. Chem.* (1970) **42**, 1 110.
15. SHAPIRO L., *U. S. Geol. Surv. Research* 1960, B-496 (1961).
16. FRENCH W. J. and ADAMS S. J., *Analyst* (1972) **97**, 828.
17. NICHOLLS G. D., *J. Sed. Petrol.* (1960) **30**, 603.
18. HEISIG G. B., *J. Amer. Chem. Soc.* (1928) **50**, 1687.
19. HEY M. H., *Amer. Mineral.* (1949) **34**, 769.
20. MERCY E. L. P. and SAUNDERS M. J., *Earth, Planet. Sci. Lett.* (1966) **1**, 169.
21. KISS E., *Anal. Chim. Acta* (1967 **39**, 223.
22. YOE J. H. and ARMSTRONG A. R., *Analyt. Chem.* .(1947) **19**, 100.
23. RIGG T. and WAGENBAUER H. A., *Analyt, Chem.* (1961) **33**, 1 347.
24. ARCHER K., FLINT D. and JORDAN J., *Fuel, London* (1958) **37**, 421.
25. TRUSELL F. and DIEHL H., *Analyt. Chem.* (1959) **31**, 1979.
26. CLULEY H. J. and NEWMAN E. J., *Analyst* (1963) **88**, 3.
27. SCHILT A. A., SMITH G. F. and HEIMBUCH A., *Analyt. Chem.* (1956) **28**, 809.
28. RICHARDSON J. and JEFFERY P. G., Unpubl. Rept., 1962.
29. HUME D. S. and KOLTOFF I. M., *Analyt. Chem.* (1957) **16**, 415.
30. MILLER C. C. and CHALMERS R. A., *Analyst* (1952) **77**, 2.
31. THORNTON W. M. Jr. and CHAPMAN J. E., *J. Amer. Chem. Soc.* (1921) **43**, 91.
32. FLASCHKA H., *Mickrochim Acta* (1954) 361.
33. PRIBIL R. and VESELY V., *Talanta* (1963) **10**, 361.
34. MURPHY I. M. and SERGENT G. A. *Analist* (1974), **99**, 273.

23. FLUOR

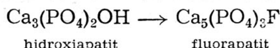
OCURENȚĂ

O consultare a analizelor publicate duce la concluzia că, deși fluorul este unul dintre elementele cele mai interesante pentru petrolog și mineralog, el nu este urmărit și determinat de analiștii din laboratoarele de profil. Aceasta este și explicația că numai metodele de analiză a fluorului erau calificate ca dificile, incomode, inprecise și insensibile; în prezent pare să nu mai existe nici un motiv justificat pentru a exclude fluorul din majoritatea analizelor așa-numite „complete".

Conținutul de fluor din rocile magmatice crește odată cu creșterea conținutului de silice, variind de la 200—300 ppm în rocile bazice, pînă la valori între 600 și 1 000 ppm în multe granite și sienite nefelinice. În unele granite formate în stadiile tîrzii ale cristalizării magmei, conținutul poate să ajungă pînă la 1% F, iar separațiile pegmatitice pot să dea naștere la roci conținînd chiar mai mult fluor și chiar la unele minerale de fluor specifice: fluorit (fluorină), ambligonit, topaz, turmalină și mult mai rar criolit, precum și mice și amfiboli bogate în fluor [1].

Formarea corpurilor de roci carbonatitice poate să aibă loc, de asemenea, în condiții care permit concentrarea fluorului, rezultînd roci bogate în fluor și conținînd fluorit, diferite mice fluorifere, amfiboli, apatit, apatit și piroclor. Apatitul, mica și amfibolul găzduiesc fluorul în rocile silicatice normale, așa cum turmalina îl găzduiește în rocile silicatice mai acide. Argilele conțin cantități de fluor similare cu ale rocilor magmatice (200—900 ppm), în timp ce rocile carbonatice (cu excepția carbonatitelor) au conținuturi ceva mai mici (200—300 ppm).

Fluorul poate exista sub forma de ion cu o singură sarcină, de exemplu în mineralul fluorit-CaF_2 sau ca un component în ionii complecși AlF_6^{3-}, BF_4^- etc., de exemplu în criolit-Na_3AlF_6 și avogadrit-KBF_4. O valoare apropiată între raza ionilor de fluorură (133 pm) și raza ionului de hidroxil OH^- (140 pm) favorizează o substituție continuă în minerale din seria apatitului:



$$Ca_3(PO_4)_2OH \longrightarrow Ca_5(PO_4)_3F$$

hidroxiapatit — fluorapatit

Diferența dintre raza ionului de fluor și razele ionilor celorlalți halogeni (Cl^-=180 pm; Br^-=190 pm; I^-=220 pm) este mare, nepermițînd substituirea fluorului din minerale de clor, brom și iod și viceversa. Chiar în clorapatit, atomii de clor se consideră că ocupă poziții atomice diferite [2] de cele ocupate de fluor în fluorapatit.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Cea mai veche și mai de încredere metodă de determinare a fluorului pare să fie metoda lui Berzelius [3], în care roca silicatică este descompusă prin topire cu carbonat alcalin, silicea și alumina se elimină prin precipitare cu carbonați de amoniu și zinc, fosfatul și cromatul se separă prin precipitare cu soluție de azotat de argint, iar fluorul este precipitat în final ca fluorură de calciu dintr-o soluție de acetat. Pentru a obține rezultate bune, însă, analistul trebuie să aibă experiență, să fie dispus să dedice un timp mai îndelungat și să aibă răbdare. Metoda are, totuși, două avantaje considerabile: primul că nu există încă o altă metodă de încredere; al doilea, că dă posibilitatea de a recupera silicea din precipitate de carbonat de amoniu și zinc oferind (singura metodă cunoscută pe atunci) o metodă de determinare a silicei din materiale conținînd fluor. Limita de detecție este estimată la circa 0,05% F [4].

O îmbunătățire importantă a constituit-o distilarea din soluție de acid sulfuric sau acid percloric descrisă de Willard și Winter [5]. Dezavantajul metodei este că prezența unei cantități mari de silice sau de aluminiu împiedică volatilizarea fluorului, astfel că în cantități mici acest element este dificil de determinat, făcînd ca separarea amoniului și a carbonatului de zinc să fie stadiile preliminare esențiale ale acestei metode. Fluorul din distilat se determină titrimetric folosind azotat de thoriu ca titrant și lac roșu de zirconiu — alizarină ca indicator. Culoarea trandafirie din distilat dispare din cauza fluorului, dar reapare la punctul final al titrării cu azotat de thoriu. Soluția de azotat de thoriu se etalonează prin titrare cu cantități cunoscute de fluor. Punctul final este slab, necesitînd potrivirea culorii și o iluminare corespunzătoare cînd fluorul este prezent în cantități mai mari de cîteva miligrame.

Metodele gravimetrice și titrimetrice bazate pe precipitarea clorofluorurii de plumb [6] s-au dovedit a fi utile la analiza rocilor care conțin cantități apreciabile de fluorit, dar nu sînt aplicabile la rocile silicatice și carbonatice comune. Domeniul conținuturilor pentru care metoda prezintă sensibilitate este cuprins între 1 și 20% F; procedeul de titrare pentru aceste conținuturi este prezentat în detaliu mai jos.

Se mai cunoaște o metodă, bazată pe precipitarea cromofluorurii de plumb [7].

Una dintre primele metode colorimetrice utilizate pentru determinarea fluorului, pusă la punct de Steiger [8], se baza pe acțiunea de decolorare a fluorului asupra culorii galbene produse de titaniu cu apă oxigenată. Merwin [9] a îmbunătățit metoda lui Steiger, făcînd-o mai sensibilă decît metoda gravimetrică a lui Berzelius, dar nu suficient de sensibilă pentru a determina cu siguranță conținuturi de ordinul a 0,01% F. Această metodă necesita, în plus, eliminarea silicei și aluminiului prin precipitare cu carbonat de amoniu.

Metodele spectrofotometrice mai recente sînt bazate pe acțiunea decolorantă a unor complecși colorați de zirconiu și thoriu. Una dintre aceste metode, elaborată de Megregian [10] și studiată mai în detaliu de Sarma [11], este prezentată mai jos, în forma descrisă de Evans, și Sergeant [12].

Alte metode spectrofotometrice se bazează pe reacția fluorului cu complexon de alizarină și soluție de ceriu sau lantaniu [13, 14]. Această reacție pozitivă de culoare a ionului de fluor, nu poate fi efectuată fără separarea prealabilă a aluminiului și ferului [15]; după o separare preliminară cu carbonați de amoniu și de zinc ea a fost folosită la analiza rocilor silicatice [16]. Metoda reclamă un control riguros atît al *p*H-ului, cît și al concentrației tampon al soluției de fluorură.

Cînd roca conține mai mult de circa 0,5% F (cazul pegmatitelor și al concentratelor minerale), atunci se poate aplica, cu rezultate mai bune, metoda pirohidrolizei. Aceasta este simplă și rapidă, nu implică separații prealabile și se pretează la folosirea unor procedee de titrare relativ simple pentru determinarea fluorului din distilat. Detaliile acestui procedeu sînt descrise mai jos.

Este descrisă, de asemenea, mai jos, o metodă de determinare a fluorului din roci silicatice cu ajutorul unui electrod ion-selectiv. Elementele care formează complecși rezistenți cu ionul de fluorură, cum este cazul aluminiului, tind să interfere în astfel de determinări; de aceea, în procedeul care se prezintă, după Ingram [17], se folosește o concentrație mare de citrat, pentru a preveni această interferență. Astfel de concentrații ridicate tind însă să întîrzie momentul de echilibrare a electrodului, ceea ce presupune o toleranță corespunzătoare.

METODA CLOROFLUORURII DE PLUMB

După separarea cu carbonat de zinc, se precipită clorofluorura de plumb dintr-o soluție în care s-a introdus ca tampon acetat de sodiu, se colectează precipitatul, se spală și se dizolvă în acid azotic concentrat. Clorul prezent este precipitat cu un exces de soluție de azotat de argint, iar cantitatea de exces se determină prin titrare cu soluție standard de tiocianat de potasiu.

Reactivi: *Carbonat de potasiu*
Azotat de plumb
Trihidrat de acetat de sodiu
Acid azotic 1,6 N
Soluție de azotat de zinc. Se dizolvă 10 g de azotat de argint în 200 ml apă. Se amestecă această soluție cu o alta, care conține 1 g de fluorură de sodiu și 2 ml de acid clorhidric concentrat în 100 ml apă.
Soluție de hidroxid de sodiu. Se dizolvă 10 g de reactiv în 100 ml de apă.
Soluție de azotat de argint. În acest scop se folosește o soluție standard 0,2 N.
Soluție de tiocianat de potasiu 0,2 N. Se dizolvă 20 g de reactiv în 1 l de apă.
Soluție de clorură de sodiu. Se dizolvă 10 g clorură în 100 ml apă.
Soluție de clorofluorură de plumb pentru spălare. Se dizolvă 10 g de azotat de plumb în 200 ml apă. Se amestecă această soluție cu o altă soluție, conținînd 1 g fluorură de sodiu și 2 ml de acid clorhidric concentrat în 100 ml apă. Se spală precipitatul prin decantare cu cîte 200 ml de apă de 5 ori. Se adaugă 1 l de apă la precipitat, se agită din cînd în cînd, apoi se lasă să stea 1 oră și se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu porozitate mică înainte de folosire.
Soluție indicator de fer. Se dizolvă 14 g de alaun feric în apă conținînd 5 ml de acid azotic concentrat și se diluează cu apă pînă la 100 ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de probă care să conțină între 0,01 și 0,1 g fluor într-un creuzet curat de platină și se adaugă 6 g carbonat de potasiu. Se topește amestecul, se lasă să se răcească și se extrage topitura cu 100 ml apă într-un pahar de 250 ml. Se fierbe 10 minute apoi se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru cu porozitate fină și filtratul într-un pahar de 400 ml. Se spală bine reziduul cu apă fierbinte înainte de a-l înlătura. Se combină filtratul și lichidul de spălare, se încălzește la fierbere și se adaugă 20 ml de soluție de azotat de zinc. Se fierbe și se amestecă incontinuu timp de 1 minut. Se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare și filtratul într-un pahar curat de 400 ml. Se spală precipitatul bine, cu apă fierbinte, și apoi se dă la o parte.

Se combină filtratul cu lichidul de spălare, se adaugă cîteva picături de soluție indicator albastru de bromofenol și 3 ml soluție de clorură de sodiu, apoi se diluează la un volum de circa 250 ml. După aceea se adaugă acid azotic 1,6 N pînă cînd culoarea indicatorului virează la galben, apoi se aduce din nou la culoarea albastră cu soluție de hidroxid de sodiu, adăugată picătură cu picătură. Se adaugă 1 ml acid clorhidric concentrat și 5 g azotat de plumb solid. Cînd sarea de plumb s-a dizolvat complet, se adaugă 5 g de acetat de sodiu și se agită. Formarea

unui precipitat alb de clorofluorură de plumb indică prezența fluorului.

Se transferă paharul pe o baie de apă, unde se lasă 30 minute, agitînd din cînd în cînd, apoi se lasă paharul să stea timp de 4 ore sau, mai bine, peste noapte.

Se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală o dată cu apă rece, de 4—5 ori cu soluție rece de clorofluorură de plumb și în final încă odată cu apă rece. Se pune hîrtia de filtru cu precipitatul în paharul în care s-a făcut filtrarea, se adaugă 100 ml acid azotic 1,6 N, se agită pînă cînd hîrtia se reduce la o pastă, și se mută paharul pe o baie de apă unde se lasă 5 minute.

Se adaugă la soluție, cu pipeta, 25 ml de nitrat de argint și alți 25 ml se pun într-un pahar separat. Se pune din nou paharul cu soluția de analizat pe baia de apă timp de 30 minute, apoi se lasă să se răcească la întuneric. Cînd este rece se colectează clorura de argint precipitată pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare și se pune, împreună cu filtratul, într-un vas conic de 500 ml. Se spală precipitatul bine cu apă rece și se dă la o parte. Apoi se combină filtratul și lichidul de spălare în vasul conic, se adaugă 2 ml de soluție indicator de fer și se titrează cu soluție tiocianat de amoniu. Pe măsură ce se adaugă cîte o picătură apare o culoare roșie-brună, care dispare prin agitare. Cînd se apropie de punctul final, precipitatul floculează și se depune cu mai multă ușurință. În final o singură picătură de reactiv face să apară o culoare slab-brună care nu mai dispare prin agitare.

Se titrează, de asemenea, cealaltă porție de soluție de azotat de argint, se acidizează cu 100 ml de acid azotic 1,6 N și se diluează cu apă pînă la volumul de circa 200 ml. Se calculează conținutul de clor al clorofluorurii precipitate (PbClF) și de aici conținutul de fluor al probei analizate.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A FLUORULUI

Există mai multe procedee fotometrice pentru fluor, parte dintre ele asemănătoare. Procedeul prezentat aici este cel descris de Evans și Sergeant [12]; a fost ales acest procedeu pe considerentul că nu necesită o separare prealabilă a silicei și aluminei în cazul unor probe în cantitate mică. Pentru a recupera fluorul dintr-o cantitate de circa 0,2 g material se folosește separarea prin distilare a acidului fluosilicic (metoda Willard și Winter). Ca și în alte procedee care implică distilarea, se realizează o recuperare a fluorului de circa 95%. Distilatul trece direct într-o coloană cu rășină schimbătoare de anion, care are rolul de a concentra fluorul și din care acesta este eluat cu un volum mic de soluție de acetat de amoniu. Determinarea finală se face spectrofotometric printr-o metodă cu eriocromcianină R.

Această metodă spectrofotometrică se bazează pe acțiunea decolorantă a fluorului asupra complexului colorat format din zirconiu și eriocromcianină R. Condițiile în care se produce această reacție au fost studiate de Sarma [11], dar ele au fost modificate pentru această aplicație. În intervalul de concentrații în soluție cuprins între 2 și 54 μg

F/ml, se obține o etalonare negativă liniară. Reactivul martor conține 3 μg F, corespunzînd la circa 15 ppm.

Aparatură. În fig. 46 se prezintă schema aparatului de distilare și coloana schimbătoare de ion. Rășina folosită — *De Acidit FF* — trece la forma hidroxilică prin tratare cu 5 ml de soluție de hidroxid de sodiu, urmată de spălarea cu alcali și circa 50 ml apă. După folosire, rășina poate fi renegerată prin repetarea tratării. O cantitate de circa 750 mg rășină este suficientă pentru circa 40 determinări înainte de a fi necesară regenerarea.

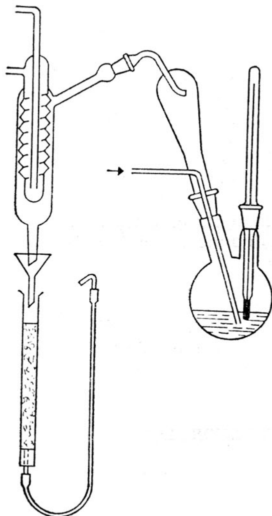


Fig. 46. Aparat pentru separarea și recuperarea fluorului.

Reactivi:

Soluție de acetat de sodiu 0,1 M.

Soluție de clorură de zirconil. Se dizolvă 0,1235 g de clorură de zirconil $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ în puțină apă, se adaugă 600 ml de acid clorhidric concentrat și se diluează cu apă pînă la 1 l.

Soluție de eriocromcianină R. Se dizolvă 0,8 g de reactiv solid în 1 l de apă. S-a observat că alte dozaje din acest reactiv conțin cantități variabile de sulfat de sodiu. Acesta poate fi eliminat prin dizolvare cu metanol colorat, filtrare și evaporarea soluției pînă la uscare sub presiune redusă. Reactivul purificat se păstrează într-un desicator.

Soluție etalon de fluor de bază. Se dizolvă 0,1106 g de fluorură de sodiu în apă și se diluează la 500 ml. Această soluție conține 100 μg F/ml. Se păstrează într-un flacon de polietilenă.

Soluție etalon de fluor de lucru. Se diluează cu apă 10 ml din soluția de bază la 500 ml. Această soluție conține 2 μg F/ml. Se păstrează într-un flacon de polietilenă.

Mod de lucru. Se cîntărește într-un creuzet de platină, o cantitate de 0,2 g de rocă silicatică sfărîmată fin. Se adaugă 1 g de carbonat de sodiu anhidru se topește la un arzător Meker timp de 15—20 min. Se lasă să se răcească, se adaugă încet 10 ml de acid sulfuric 2 N și se lasă să se descompună amestecul timp de 30 min, apoi conținutul creuzetului se transferă într-un vas de distilare. Se clătesc creuzetul și capacul cu 45 ml de acid sulfuric 18 N, apoi acidul cu care s-a clătit se transferă în vasul de evaporare. Se asamblează aparatul așa cum se arată în fig. 46. Se trece aburul în vasul de distilare cînd temperatura a ajuns la 125°. Temperatura de distilare trebuie menținută la 145—150°, iar ritmul de distilare să fie de 6—8 ml/min; aceasta se realizează prin

reglarea distanței față de încălzitor și a debitului de aer. În articolul în care s-a descris metoda se arată că s-a folosit un termometru de contact pentru măsurarea temperaturii. Se lasă 300—400 ml de distilat să treacă prin coloana schimbătoare de ion, apoi se eluează florul absorbit din coloană cu 25 ml soluție de acetat de sodiu 0,1 M, colectînd eluatul într-un balon cotat de 100 ml. Se diluează la semn cu apă.

Se pipetează o parte alicotă din această soluție conținînd cel mult 50 μg fluor într-un balon gradat de 100 ml și se diluează pînă la circa 70 ml cu apă. Se adaugă 10 ml soluție de clorură de zirconil și 10 ml de soluție de eriocromcianină R, apoi se diluează la semn cu apă și se amestecă bine. Se lasă soluția să stea 30 min, apoi se măsoară densitatea optică în cuve de 1 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 525 nm. Soluția de referință se prepară din 70 ml apă, 6 ml acid clorhidric concentrat și 10 ml soluție de eriocromcianină R, apoi se diluează la 100 ml, ca și în cazul soluției care conține roca.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 5—25 ml, din soluția standard de fluor (care conține 10—50 μg F) în baloane cotate de cîte 100 ml și se diluează soluția pînă la 70 ml cu apă, în fiecare balon. Se adaugă soluție de clorură de zirconil și eriocromcianină, cum s-a arătat mai înainte, se diluează la semn cu apă și se măsoară densitatea optică prin comparare cu o soluție de referință, ca și în cazul soluției care conține proba. Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de fluor, obținînd curba de etalonare.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ FĂRĂ DISTILARE

Huang și Johns [18] au folosit și ei o metodă spectrofotometrică bazată pe lucrări publicate de Megregian [10] și Sarma [11], dar, introducînd oxid de zinc în fondantul alcalin folosit la descompunerea probei, au constatat că este posibil să se dispenseze de etapa de distilare. Ferul și fosforul rămîn în totalitate în reziduu după extracția apoasă. Aluminiul este extras parțial, dar făcînd soluția alcalină și lăsînd soluția colorată să stea 60—90 minute înainte de măsurarea fotometrică, conținutul de aluminiu poate fi tolerat. Sulfații reacționează în mod asemănător la acțiunea fluorului, însă conținuturile de sulfați din majoritatea rocilor sînt prea scăzute pentru a da interferențe importante.

Mod de lucru. Se amestecă 0,5 g de pulbere din proba de rocă cu cca. 3,5 g de carbonat anhidru de sodiu și 0,6 g oxid de zinc într-un creuzet mare de platină, se topește într-un cuptor electric la o temperatură de circa 900° timp de 20—25 minute. Se lasă să se răcească, se adaugă 100 ml apă și 3 picături de etanol pentru a reduce manganatul care s-a format, eventual, în timpul topirii, apoi se încălzește pe o plită pentru ca topitura să se dizolve. După aceea se fierbe 1 minut și se lasă să se răcească. Se filtrează soluția printr-o hîrtie de filtru cu porozitate mică, colectînd filtratul într-un pahar de polietilenă de 100 ml. Se separă reziduul de 5 ori prin decantare cu porții de cîte 2 ml de apă fierbinte și se lasă la o parte.

Se adaugă 4,1 ml acid azotic concentrat, care va face soluția slab-acidă, apoi se agită pentru a stimula eliberarea celei mai mari părți a

dioxidului de carbon. Se transferă soluția într-un balon cotat de 50 ml și se diluează la semn cu apă (v. nota 1). Se folosesc alicote de 5 ml din această soluție pentru determinarea fluorului. Se adaugă 6 picături de soluție 6M de hidroxid de sodiu, se amestecă bine și se adaugă 3 ml eriocromcianină R (v. nota 2) și 3 ml soluție de clorură de zirconil, se diluează la volum cu apă, se amestecă bine și se lasă să stea 60 pînă la 90 minute înainte de măsurarea fotometrică.

Note

1. Această soluție se poate folosi și pentru determinarea clorului.
2. Soluțiile de clorură de zirconil și de eriocromcianină R trebuie să conțină de două ori (în greutate) mai mult reactiv decît soluțiile folosite de Evans și Sergeant [12].

DETERMINAREA PRIN PIROHIDROLIZĂ

Prin încălzire într-un curent de aer umed a mineralelor care conțin fluor se produce hidroliză și fluorul se degajă — probabil sub formă de acid fluorhidric gazos. O degajare completă a fluorului se poate realiza folosind un fondant adecvat și un accelerator. Fondantul recomandat este un amestec de oxizi de bismut și vanadiu, iar acceleratorul — oxidul de wolfram. Folosirea acestui amestec face să fie suficientă o temperatură de 655—665°. Acidul fluorhidric gazos eliberat se colectează în soluție de hidroxid de sodiu și se determină titrimetric, printr-o metodă cu EDTA ceroasă (de ceriu).

Aparatură. Instalația folosită în acest scop este reprezentată în schema din fig 47. Ea constă dintr-un tub orizontal cu rol de cuptor (cuptor tubular), care are o cameră de 4 cm diametru și o lungime de 30 cm, și un

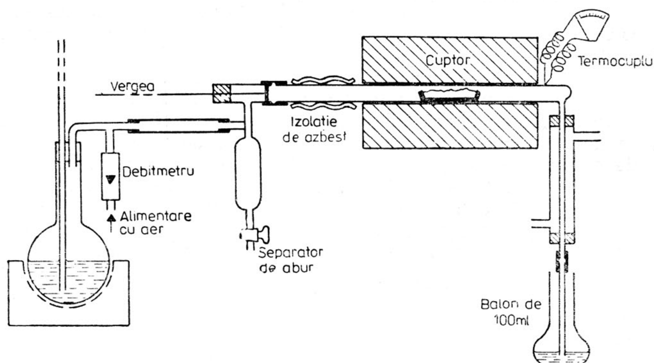


Fig. 47. Aparat pentru recuperarea fluorului prin pirohidroliză.

tub de reacție din silice, de diametru mai mic, răcit cu apă. Se folosesc vase de combustie de 75×15×12 mm din silice. Una dintre cauzele recuperării incomplete a fluorului este temperatura prea joasă, astfel că valorile pe care le indică trebuie controlate din timp în timp, supraveghind punctul de topire a sulfatului de argint (652°) în vas în porțiunea cea mai fierbinte a cuptorului.

Reactivi: *Pentoxid de vanadiu*

Trioxid de bismut

Bismutat de sodiu (v. nota 1)

Oxid wolframic

Soluție de hidroxid de sodiu. Se dizolvă 5 g de reactiv în 1 l de apă.

Soluție indicator de p-nitrofenol. Se dizolvă 0,3 g de substanță solidă în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție tampon de cloracetat, cu *p*H 2,7. Se dizolvă 9,45 g acid monocloracetic în 50 ml apă.
Cu ajutorul unui pH-metru se ajustează *p*H-ul soluției la 2,7, adăugînd soluție de hidroxid de sodiu apoi diluînd la 100 ml cu apă.

Soluție indicator portocaliu de xilenol. Se dizolvă 0,067 g de reactiv solid într-un amestec de 25 ml apă cu 25 ml etanol, se diluează cu apă la 100 ml și se filtrează dacă este necesar. Soluția se prepară în fiecare zi pentru a fi proaspătă.

Gelatină (praf);

Soluție tampon de cloracetat (cu *p*H=6). Se dizolvă 46 g acetat de amoniu și 18 g de acetat de sodiu trihidrat în 1 l de apă. Cu ajutorul unui *p*H-metru se aduce *p*H-ul la valoarea 6, prin adăugare de acid acetic glacial.

Soluție 0,05 M de azotat ceros. Se dizolvă 21,7 g azotat ceros hexahidrat în apă și se diluează la 1 l cu apă.

Soluție indicator Arsenazo III. Se dizolvă 0,02 g de reactiv sodiu în 100 ml de apă care conține 2 picături de hidroxid de sodiu.

Fluorură de sodiu pură. Se dizolvă 2,5 g de *Anala R* sau un carbonat de sodiu similar, în 25 ml de apă, într-o capsulă de platină. Se neutralizează prin adăugare de acid fluorhidric Anala R (40%) pînă cînd încetează efervescența, apoi 1 ml în exces. Se evaporă pînă la uscare pe o baie de abur, apoi într-un cuptor electric la 120° și în continuare se calcinează la 500° pînă cînd greutatea rămîne constantă.

Acid etilendiamintetraacetic (EDTA), soluție 0,025 M. Se dizolvă 9,31 g de sare disodică a dihidratului de EDTA în apă și se diluează la 1 l. Se etalonează cîntărind 0,1 g de fluorură de sodiu pură, se transferă într-un balon cotat de 100 ml și se dizolvă în circa 30 ml de apă. Se adaugă 10 ml

soluție de hidroxid de sodiu și se continuă după procedeul descris mai jos, începînd cu adăugarea indicatorului *p*-nitrofenol.

Mod de lucru. Se pisează la un loc, într-un mojar de agat 1,5 g pentoxid de vanadiu, 0,5 g trioxid de bismut și 0,2 g oxid vanadic. Se cîntărește și se adaugă o porție de probă de rocă care să conțină 1—30 mg fluor, se amestecă bine și se macină împreună. Se trece amestecul într-o nacelă de calcinare din silice și se presează cu o spatulă.

Se controlează dacă temperatura cuptorului este între 655 și 665°. Se reglează curentul de aer la debitul de 100—110 l/oră și ritmul de condensare a vaporilor la 0,5 ml/min. Se scoate tubul de admisie aer/vapori din tubul de reacție și se șterge ajutajul pentru a fi uscat. Se scurge o cantitate de 10 ml soluție hidroxid de sodiu într-un balon gradat și se conectează la condensor, cum se arată în fig. 47. Se introduce nacela conținînd proba la capătul tubului de reacție. Se remontează tubul de admisie aer/vapori și se împinge nacela în interiorul cuptorului. La fiecare minut nacela va fi deplasată cu circa 4 cm, pînă cînd ea ajunge în zona fierbinte a cuptorului, retrăgînd de fiecare dată vergeaua în porțiunea rece a tubului. Se lasă să se producă pirohidroliza timp de 30 min, după ce cuptorul a revenit la temperatura inițială. Se deconectează tubul de imersie și se clătește deasupra paharului folosind nu mai mult de 5 ml apă. Se adaugă 1 picătură de soluție indicator de *o*-nitrofenol și se neutralizează cu 5 ml de acid azotic 5 N. Se adaugă 0,5 ml soluție tampon de cloracetat și 2—3 picături soluție indicator portocaliu de xilenol. Dacă culoarea devine roșie, atunci se titrează pînă la galben cu EDTA (soluție) pentru a complexa urmele de compuși metalici care au distilat sau au fost introduși pe altă cale. Se adaugă 5—10 mg praf de gelatină și exact 20 ml soluție de nitrat ceros și se încălzește pînă la circa 40° pe o baie de apă timp de 5 minute. Se adaugă 10 ml acid azotic 0,1 N, se diluează la volum cu apă și se filtrează printr-o hîrtie de filtru *uscată* cu porozitate mare. Se pipetează 50 ml de filtrat într-un pahar conic gradat de 250 ml, se adaugă 10 ml de soluție tampon de acetat și 1—2 ml soluție indicator arsenazo(III) Se titrează cu soluție de EDTA pînă la punctul final.

Se execută și o determinare martor, începînd cu adăugarea a 10 ml hidroxid de sodiu în balonul gradat.

Note

1. În prezența unor cantități apreciabile de plumb sau bariu, poate apărea necesitatea prelungirii timpului de pirohidroliză pînă la 40 min, pentru a permite eliminarea completă a fluorului. În aceste cazuri precum și pentru mineralele sulfuri, se va înlocui 0,3 g de trioxid de bismut cu cantități echivalente de bismutat de sodiu. Prin aceasta se previne tendința compușilor de sulf de a distila.

2. O cantitate de 1 ml soluție de azotat ceros 0,05 M este echivalentă cu 2,85 mg fluor. Cum numai o jumătate din hidrolizat este titrat, fiecare mililitru de titru EDTA 0,025 M este echivalent cu 2,85 g F.

DETERMINAREA CU ELECTROD ION-SELECTIV

Procedeul este în esență cel descris de Ingram [17], în care ionul de fluorură se determină fără separarea aluminiului, în soluție tampon de citrat.

Aparate. *Electrod ion-selectiv.* Un electrod selectiv de fluorură, cum este Orion Model No 94-09.

Electrod de referință — un electrod saturat de calomel. Un *p*H-metru pentru măsurarea potențialelor soluțiilor.

Reactivi: *Soluție de citrat de sodiu.* Se dizolvă 59 g de azotat de sodiu dihidrat și 20 g azotat de potasiu în apă și se diluează la 1 l.

Soluție standard de fluorură de sodiu. Se dizolvă 1,105 g fluorură de sodiu pură în apă și se diluează la 500 ml într-un balon cotat. Această soluție conține 1 mg F/ml sau 1 000 ppm.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,1 g de probă de rocă fin măcinată într-un creuzet de 10 ml de platină și se amestecă cu 0,5 g carbonat anhidru de sodiu și 0,1 g oxid de zinc. Se calcinează la 900° timp de 30 min și se lasă să se răcească. Se introduce apoi creuzetul într-un pahar de laborator de 50 ml, se adaugă 30 ml apă, se acoperă și se lasă să se dizolve peste noapte pe o baie de abur sau de apă.

Se scoate creuzetul. Se sfărîmă eventualele aglomerări de material solid cu ajutorul unei baghete de sticlă aplatizată la capăt și se lasă soluția să se răcească la temperatura camerei. Se filtrează într-un balon gradat de 100 ml, folosind o hîrtie de filtru cu porozitate fină (de exemplu Whatman nr. 42), se spală hîrtia și reziduul de cîteva ori cu cantități mici de soluție de carbonat de sodiu 0,1%, iar reziduul se aruncă.

Se adaugă la filtrat, încet și cu grijă, 2 ml de acid clorhidric 6 N, agitînd puternic și des, pentru a se elimina dioxidul de carbon. Se diluează la volum cu apă și se agită pentru a se amesteca bine. Se pipetează 10 ml din această soluție într-un pahar de laborator de 100 ml și se măsoară potențialul acestei soluții după adăugarea a 10 ml de soluție de citrat de sodiu și după ce a stat o perioadă de timp adecvată (v. notele 1 și 2).

Note

1. Ingram recomandă folosirea a doi electrozi, unul pentru soluții care conțin 0,02—0,4 ppm F, iar celălalt pentru a determina domeniul concentrației ionului de fluorură și concentrația de fluor între 0,4 și 4 ppm. Dacă concentrația ionilor de fluorură depășește 4 ppm, soluția trebuie diluată pentru a se încadra în acest interval.

2. În intervalul 0,02 la 0,4 ppm F, se măsoară după 5 minute, iar în intervalul 0,4 la 4 ppm F după 10 minute. Trebuie comparate și standardele aferente.

3. Standardele (etaloanele) se prepară din soluția de bază a fluorurii de sodiu, pentru a acoperi intervalele 0,02—0,4 și 0,4—4 ppm F, astfel ca fiecare să conțină cantități similare de carbonat de sodiu, acid clorhidric și soluție de citrat de sodiu față de soluția de rocă pregătită pentru măsurare.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. RANKAMA K. and SAHAMA TH. G., *Geochemistry,* Univ. Chicago Press, 1949, p. 759.
2. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry,* Oxford, 1954, p. 572.
3. BERZELIUS J. J., reported in HILLEBRAND W. F. (ref. 4).
4. HILLEBRAND W.F., The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, *U. S. Geol. Surv. Bull.* 700, p. 225, 1919.
5. WILLARD H. H. and WINTER O. B., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (1933) **5**, 7.
6. HOFFMAN J. I. and LUNDELL G. E. F., *Bur. Stds. J. Res.* (1929) **3**, 581.
7. CHEBURKOVA E. E., *Zavod. Lab.* (1950) **16**, 1009.
8. STEIGER G., *J. Amer, Chem. Soc.* (1908) **30**, 219.
9. MERWIN H. E., *Amer. J. Sci.,* 4th Ser. (1908) **28**, 119.
10. MEGREGIAN S., *Analyt. Chem.* (1954) **26**, 1 161.
11. SARMA P. L., *Analyt. Chem.* (1964) **36**, 1684.
12. EVANS W. H. and SERGEANT G. A., *Analyst* (1967) **92**, 690.
13. BELCHER R., LEONARD M. A., and WEST T. S., *J. Chem. Soc.* (1959) 2577.
14. BELCHER R., LEONARD M. A. and WEST T. S., *Talanta* (1959) **2**, 92.
15. JEFFERY P. G. and WILLIAMS D., *Analyst* (1961) **86**, 590.
16. JEFFERY P. G., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1962) **26**, 1355.
17. INGRAM B. L., *Analyt. Chem.* (1970) **42**, 1825.
18. HUANG W. H. and JOHNS W. D., *Anal. Chim. Acta* (1967) **37**, 508.

24. FOSFOR

OCURENȚĂ

Sub forma mineralului apatit, fosforul este cunoscut de mult timp ca un constituent omniprezent al rocilor silicatice. Landergren [1] a constatat o descreștere treptată a conținutului de fosfor pe măsura creșterii conținutului de silice atît în rocile plutonice cît și în cele vulcanice (tabelul 22).

Tabelul 22. **Conținuturile de fosfor din unele roci silicatice**

Tipul de rocă	Conținut de fosfor, ppm
Bazalt	2 400
Gabbro și norit	1 700
Diorit	1 400
Sienit	1 330
Andezit	1 230
Granit	870
Riolit și liparit	550

O examinare a rezultatelor analizelor publicate arată că aceste valori oferă doar o imagine cu totul generală a conținutului de fosfor cînd este vorba de o probă de analizat. Abundența generală a fosforului în rocile magmatice a fost estimată de Conway [2] ca fiind de 1 200 ppm.

Calcarele și gresiile conțin cantități de fosfor sensibil mai mici decît rocile magmatice — cîteva sute ppm. Sedimentele de mare adîncă au conținuturi de fosfor mari, de ordinul a cîteva mii ppm.

Fosforul apare foarte frecvent sub forma ionului fosfatic PO_4^{3-} în minerale fosfatice, mai ales în minerale din grupa apatitului, care cuprinde fluorapatit, hidroxiapatit și termeni intermediari avînd compoziția generală $Ca_5X(PO_4)_3$, în care X reprezintă F sau OH. Calciul poate fi înlocuit de elemente alcaline sau alcalino-pămîntoase, iar fosfatul de către sulfat și silicat. Alți fosfați minerali, ceva mai rari, sînt monazitul, xenotimul, ambligonitul și triplitul. Există, de asemenea, cu o abundență mai redusă, un număr de fosfați ai unor metale, între care fosfați de plumb (cerrusit, piromorfit, fosgenit și leadhilit), de cupru (turcoasa, torbernitul, libethenitul) și alte metale grele, care apar în zăcăminte de minereuri.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Cînd este prezent în cantități întîlnite curent în multe roci silicatice, fosforul poate fi precipitat din soluție de acid azotic sub forma complexului fosfomolibdat și cîntărit ca atare sau ca pirofosfat de magneziu. Aceste două procedee se aplică mai mulți ani, dar sînt greoaie și nu suficient de adecvate pentru acest interval de concentrații ale fosforului. În prezent ele sînt, în mare măsură, înlocuite cu procedee fotometrice de determinare pe baza culorii galbene pe care o dă fosforul cu vanadomolibdat, sau a culorii albastre a soluțiilor reduse de fosfomolibdat. Ultimul procedeu este cel mai sensibil, iar primul poate fi adaptat pentru determinarea fosforului din roci fosfatice conținînd pînă la 30% P_2O_5.

DETERMINAREA FOSFORULUI CU VANADOMOLIBDAT

Formarea unui complex galben de fosfor cu soluție de vanadomolibdat s-a folosit încă din 1908 [2] pentru determinarea conținuturilor mici de acid fosforic. Mai tîrziu s-a stabilit [4] că absorbția maximă a soluțiilor de vanadomolibdofosfat (unii autori îl numesc molibdovanadofosfat) are loc la lungimea de undă de 315 nm, în partea ultravioletă a spectrului. Mulți analiști preferă, însă, să folosesască lungimi de undă din intervalul 420—470 nm pentru că interferența ferului este mult redusă sau complet eliminată.

Concentrația acidului necesară pentru formarea acestei culori galbene este de 0,021—0,071 N pentru acidul clorhidric [4] și 0,2—1,6 N pentru acidul azotic [5]. Se mai folosesc acid sulfuric și acid percloric, îndeosebi pentru determinarea fosforului din roci care conțin mult fer.

Dintre elementele care dau interferențe se menționează: siliciul, care formează un vanadomolibdat galben asemănător [6]; titaniul și zirconiul, cînd sînt prezente în cantități mai mari [7]; cromul [8] și arseniul. Este puțin probabil ca aceste din urmă metale să fie prezente în roci fosfatice în cantități suficiente pentru a interfera în determinare, iar siliciul este eliminat în primele stadii ale analizei, a cărei desfășurare este descrisă în detalii mai jos.

DETERMINAREA FOSFATULUI SOLUBIL ÎN ACIZI DIN ROCI FOSFATICE

Reactivi: *Soluție de vanadomolibdat.* Se prepară soluții separate, dizolvînd 35 g molibdat de amoniu în 500 ml apă și 1,12 g vanadat de amoniu într-un amestec de 240 ml acid percloric con-

centrat cu 260 ml apă. Aceste două soluții sînt destul de stabile, putînd fi păstrate cîteva luni. Înainte de folosire se amestecă volume egale din cele două soluții.

Soluție standard (etalon) de fosfat. Se dizolvă 0,3835 g de ortofosfat de potasiu în apă și se diluează la 1 l cu apă. Această soluție conține 0,2 mg P_2O_5/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate cuprinsă între 0,2 și 1 g de rocă fin măcinată (cantitatea depinde de conținutul de fosfor la care se așteaptă) într-un pahar de laborator de 150 ml, se adaugă 25 ml acid clorhidric concentrat și 10 ml de acid azotic concentrat. Se acoperă paharul și se încălzește lent pe o plită sau pe o baie de abur pînă cînd se produc toate reacțiile intermediare; se clătește și se dă la o parte capacul de sticlă, se spală, de asemenea, paharul cu puțină apă și se evaporă soluția la un volum de circa 5 ml. Se ia paharul de pe plită, se lasă să se răcească și se adaugă 5 ml acid percloric concentrat și se încălzește pînă cînd acidul percloric produce un reflux peste gura paharului. Se lasă să continue această refluxare 10 minute. Se ia paharul de pe plită și se lasă să se răcească ușor. Se adaugă 50 ml apă, se încălzește aproape pînă la fierbere și se menține timp de 20—30 minute aproape de punctul de fierbere.

Se colectează reziduul insolubil pe o bucățică de hîrtie de filtru cu porozitate fină și se spală reziduul și hîrtia cu apă. Se dă reziduul la o parte. Se combină filtratul și lichidul de spălare și se diluează la semn cu apă într-un balon cotat de 250 ml.

Se pipetează o alicotă de 5 pînă la 25 ml din această soluție într-un balon cotat de 100 ml. Folosind o pipetă, se adaugă 20 ml soluție reactivă de vanadomolibdat și se diluează la semn cu apă.

Se măsoară densitatea optică a soluției în cuve de 1 cm, după 15 pînă la 60 minute de la preparare. Spectrofotometrul se fixează pentru lungimea de undă de 460 nm, iar soluția de referință trebuie să fie un reactiv martor preparat la fel ca și soluția care conține proba, dar fără aceasta.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de pînă la 30 ml din soluția standard de fosfat conținînd pînă la 6 mg P_2O_5 în baloane cotate, separate, de 100 ml. Se adaugă exact 20 ml de soluție reactivă de vanadomolibdat în fiecare balon și se diluează la semn cu apă. Se măsoară densitățile optice prin comparație cu soluția la care nu s-a adăugat fosfor, așa cum s-a arătat mai sus, apoi se construiește o curbă de etalonare, proiectînd pe o diagramă valorile densității și concentrațiile de fosfor.

Note

1. Se produc interferențe ușoare numai de către arseniu, 1 mg As_2O_3 dînd o densitate optică echivalentă cu circa 0,01 mg P_2O_5. Dacă este prezent în cantități mari, arseniul poate fi eliminat prin volatilizare, după cum urmează: După ce proba este atacată cu acid clorhidric și acid azotic și evaporată la un volum de 5 ml, se adaugă 10 ml de acid clorhidric concentrat și se evaporă din nou la un volum de circa 5 ml.

Se repetă încă de două ori evaporarea cu 10 ml acid clorhidric concentrat. Apoi se adaugă 10 ml de acid clorhidric concentrat, 5 ml de apă și 1 g de zinc granulat. După producerea reacției se evaporă la circa 5 ml, se răcește lent, se adaugă cîțiva ml apă și 5 ml acid percloric concentrat. Se evaporă din nou pentru eliminarea acidului percloric și se continuă așa cum s-a arătat mai sus.

2. Interferența pe care o produce cromul poate fi contracarată adăugînd 1 g clorură de sodiu înainte de momentul adăugării celor 5 ml de acid percloric. Prin aceasta, cromul care este prezent se volatilizează sub formă de clorură de cromil în timpul evaporării care se efectuează cu scopul eliminării acidului percloric.

DETERMINAREA FOSFORULUI TOTAL DIN ROCI SILICATICE

Unii cercetători au adaptat reacția fosforului cu soluții de vanadomolibdat la determinări din roci silicatice.

Bennet și Pickup [9], care au constatat interferența titaniului la separarea fosforului, au pus la punct un procedeu de separare atît a silicei cît și a titaniului, prin topirea probei de rocă cu carbonat de sodiu. O alicotă din soluția în care a fost dizolvată roca (preparată din 5 g de material) și folosită de ei pentru determinarea bariului, zirconiului, cromului, vanadiului, clorului și sulfului total, poate servi și pentru determinarea fosforului.

Metoda descrisă de Bennet și Pickup este prezentată mai jos. Aceasta este adecvată pentru multe roci silicatice, dar pentru că fosforul total nu apare întotdeauna în soluția apoasă după topirea cu carbonat, rezultatele determinării lui pot fi eronate, în sensul subestimării; aceasta se întîmplă mai ales cînd se fac determinări din roci bogate în calciu.

O metodă întrucîtva mai simplă, care poate fi folosită pentru roci care conțin pînă la 1,6% TiO_2 sau 0,1% ZrO_2, a fost descrisă de Baadsgaard și Sandell [7]. Silicea a fost eliminată prin evaporarea probei de rocă cu acid fluorhidric și acid azotic, iar determinarea a fost corectată pentru interferența ferului. Shapiro și Brannock [10] în cadrul schemei de analiză rapidă a rocilor elaborată de ei) au determinat fosforul dintr-o alicotă a unei soluții denumită de ei „Soluția B“, preparată prin evaporarea probei de rocă cu acid fluorhidric sau acid percloric.

Reactivi: *Soluție de carbonat de sodiu pentru spălare.* Se dizolvă 10 g de reactiv solid în 500 ml apă.

Soluție de acid azotic diluat. Se diluează 22 ml de acid azotic concentrat pînă la volumul de 100 ml, cu apă.

Soluție de vanadomolibdat. Se dizolvă 20 g molibdat de amoniu în apă și se toarnă încet peste o cantitate de 140 ml acid azotic concentrat. Se adaugă 1 g vanadat de amoniu, se agită pînă cînd reactivii s-au dizolvat complet, apoi soluția obținută se diluează cu apă pînă la 1 l. Reactivul obținut este stabil timp de cîteva luni.

Soluție standard de fosfor. Se dizolvă 0,192 g ortofosfat de potasiu în apă și se diluează cu apă la 1 l. Această soluție conține 100 µg P_2O_5/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,2 g de pulbere de rocă într-un creuzet mic de platină, se adaugă 1,2 g carbonat de sodiu, anhidru, și 0,1 g azotat de potasiu; se încălzește și se topește conținutul timp de 1 oră, pentru ca să se descompună complet toate mineralele prezente. Se lasă creuzetul să se răcească apoi se dizolvă topitura cu apă. Reziduul se colectează pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală bine cu cantități mici de soluție fierbinte de spălare de carbonat de sodiu. Se înlătură reziduul. Se combină filtratul cu lichidul de spălare și se transferă într-un vas de platină. Se acoperă vasul, se acidizează (cu atenție) cu acid azotic concentrat și se adaugă 5 ml în exces. Se adaugă 15 ml de acid fluorhidric concentrat și se evaporă soluția pînă la uscare. Se dizolvă reziduul cu puțină apă, se adaugă 5 ml de acid azotic concentrat și 5 ml de acid fluorhidric concentrat și se repetă operația de evaporare pînă la uscare. Se adaugă apoi 2 ml de acid azotic concentrat și din nou se evaporă pînă la uscare.

Se adaugă 2 picături de acid azotic concentrat peste reziduul uscat și se dizolvă în puțină apă. În acest stadiu trebuie să se obțină o soluție limpede, dar dacă roca conține mult magneziu, atunci în reziduul insolubil poate fi reținută o anumită cantitate de magneziu; acesta poate fi eliminat prin filtrare sau prin evaporări suplimentare cu mici cantități de acid azotic concentrat.

Se transferă soluția apoasă într-un balon gradat de 50 ml, se adaugă 5 ml de acid azotic concentrat și 10 ml soluție reactivă de vanadomolibdat, apoi se aduce la semn, cu apă.

Densitatea optică a soluției se măsoară în cuve de 2 cm, într-un spectrofotometru fixat la lungimea de undă de 470 nm, comparativ cu o soluție reactivă martor, preparată în același fel dar fără a dizolva în ea material din proba de analizat. Conținutul de fosfor se obține de pe diagrame de etalonare.

Etalonarea. În baloane cotate de cîte 50 ml se pun părți alicote de pînă la 30 ml de soluție standard de fosfat conținînd pînă la 3 µg P_2O_5. Se adaugă 5 ml de acid azotic diluat și 10 ml soluție de vanadomolibdat în fiecare balon, apoi se aduc la semn cu apă. Se măsoară densitățile optice comparativ cu soluția care nu conține fosfor

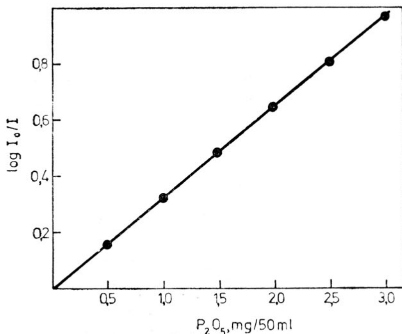


Fig. 48. Grafic de etalonare pentru fosfor prin metoda molibdovanadatului (cuve de 2 cm, lungime de undă de 470 nm).

din cuvele de 2 cm (descrise mai sus). Se construiește diagrama relației dintre densitățile optice și concentrațiile de fosfat, obținînd curba de etalonare (fig. 48).

DETERMINAREA FOSFORULUI DIN ROCI CARBONATICE

Nu există nici o dificultate în aplicarea metodei vanadomolibdatului la determinarea fosforului din roci carbonatice. Se cîntărește o cantitate adecvată de rocă carbonatică, se evaporă cu acid azotic pînă la uscare, pentru a elimina dioxidul de carbon și a oxida substanța organică, apoi de două ori (tot pînă la uscare) cu acid percloric și acid fluorhidric pentru a elimina silicea prezentă în roca ce se analizează. După o altă evaporare cu acid percloric, în scopul descompunerii fluorurilor rămase, reziduul uscat se umezește cu acid percloric și se dizolvă în apă. Această soluție se poate folosi direct pentru determinarea fosforului, adăugînd vanadomolibdat, așa cum s-a arătat mai sus.

O altă metodă, recomandată îndeosebi pentru analiza carbonaților cu conținuturi apreciabile de fer, este de a separa fosforul de fer și de alte elemente cu ajutorul rășinilor schimbătoare de cationi [11]. Ionul de fosfat nu este reținut de rășină și poate fi determinat fotometric din eluatul cu vanadomolibdat. Soluția în care este dizolvată proba trebuie să fie acidă și, pentru a preveni precipitarea fosfaților de fer și de aluminiu pe coloană, fosfatul trebuie eluat cu acid clorhidric 0,015 N.

Calciul, magneziul, ferul și aluminiul sînt reținute de rășina schimbătoare de cationi și poate fi recuperată ulterior prin eluție cu acid clorhidric 4 N.

DETERMINAREA FOSFORULUI CA ALBASTRU DE MOLIBDEN

Silicea și fosforul reacționează cu soluțiile acide de molibdat de amoniu dînd complecși de culoare galbenă, care pot fi reduși la soluții colorate în albastru. Aceste soluții conțin un complex coloidal cunoscut sub denumirea de *albastru de molibden* [12]. Intensitatea culorii acestuia depinde de *p*H-ul soluției, agentul reducător folosit, raportul molibdat-acid, cantitatea de molibdat și de prezența altor ioni [13, 14, 15]. Procedeul poate fi de pînă la douăzeci de ori mai sensibil decît cel bazat pe culoarea galbenă a vanado-molibdofosfatului. Valoarea *p*H-ului la care se face determinarea poate fi cuprinsă între 1,9 și 6,0 [16].

Pentru obținerea acestei culori din fosfomolibdatul galben au fost recomandați numeroși agenți reducători, între care sulfat feros, praf de zinc, clorură stanoasă, hidrazină, acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, hidrochinonă și alții [17]. Aici va fi prezentat un procedeu în care se folosește acidul ascorbic [18] — agent reducător care dă o soluție stabilă de albastru de molibden; procedeul, în sine, este mai sensibil decît acelea bazate pe utilizarea altor reducători recomandați. Dezavantajul constă în dezvoltarea lentă a culorii (fig. 49), din care cauză se recomandă ca soluțiile să fie lăsate, de preferință, peste noapte.

Cînd se folosește acest reactiv, absorbția maximă a soluțiilor de albastru de molibden apare la lungimea de undă de circa 830 nm (fig. 50), iar măsurarea densităților optice se poate face la 650 nm, deși

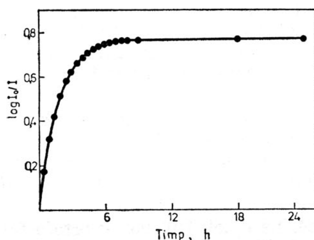


Fig. 49. Dezvoltarea culorii albastrului de molibden la determinarea fosforului (cuve de 2 cm, 830 nm, 50 μg P_2O_5/ml).

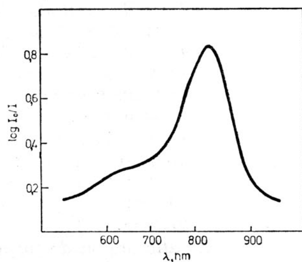


Fig. 50. Spectrul de absorbție al unei soluții de albastru de molibden.

sensibilitatea este mult redusă. În procedeul care se prezintă mai jos, graficul de etalonare este o linie dreaptă (fig. 51), ceea ce arată că legea Beer-Lambert este valabilă peste intervalul de concentrații folosit.

Interferența din partea silicei poate fi evitată prin evaporare cu acid fluorhidric, apoi fie cu acid sulfuric fie cu acid percloric, prin procedeul cunoscut.

Arseniul formează cu molibdat de amoniu un complex galben care poate fi redus în mod similar la albastru de molibden. În roci silicatice și carbonatice acest element nu este, de regulă, prezent în cantități care să ducă la interferență, astfel că nu este necesar să se recurgă la operații de volatilizare a arseniului.

Datorită sensibilității mari a metodei la urme de fosfor și siliciu, toate ustensilele de sticlă ce se folosesc pentru determinare trebuie curățate cu cea mai mare grijă. Riley [18] recomandă să se rezerve un set de baloane gradate numai pentru această determinare. Aceste baloane trebuie lăsate să stea pline cu acid sulfuric concentrat timp de cîteva ore și spălate

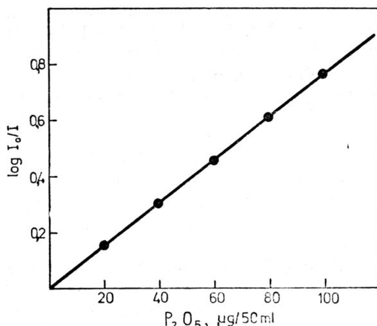


Fig. 51. Grafic de etalonare pentru fosfor prin metoda albastrului de molibden (cuve de 1 cm, lungime de undă de 830 nm).

apoi bine cu apă distilată. După folosire, baloanele se clătesc și apoi se umplu cu apă distilată pentru păstrare.

Reactivi: *Acid sulfuric* 3 N.

Soluție de molibdat de amoniu. Se dizolvă 5 g de reactiv pur în apă și se diluează la 250 ml cu apă.

Soluție de acid ascorbic. Se dizolvă 4,4 g de reactiv în apă și se diluează la 250 ml. Întrucît soluția se degradează treptat în timp este mai bine să fie preparată proaspăt înainte de determinare.

Soluție reducătoare. Se diluează cu apă un amestec de 125 ml de acid sulfuric 3N, 38 ml soluție de molibdat de amoniu și 60 ml soluție de acid ascorbic. Această soluție, care are culoarea verzuie, trebuie preparată cu puțin înainte de a fi folosită.

Soluție etalon de fosfat de bază. Se dizolvă 0,0959 g ortofosfat de potasiu (uscat) în apă și se diluează la 1 l într-un balon gradat. Această soluție conține 50 μg P_2O_5/ml.

Soluție standard de fosfat pentru lucru. Se diluează 20 ml din soluția de bază pînă la 250 ml, cu apă. Această soluție conține 4 μg P_2O_5/ml. Pentru etalonarea cuvelor de 4 cm ale spectrofotometrului, se prepară o soluție de fosfat conținînd 1 μg P_2O_5/ml, prin diluarea a 5 ml din soluția de bază la 250 ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g din proba de analizat, măcinată fin, într-un mic creuzet de platină și se lasă să stea peste noapte cu 2 ml de acid percloric și 5 ml de acid fluorhidric concentrat. Se evaporă pe o baie de abur pînă cînd se observă că acidul fluorhidric nu mai fumegă, apoi se încălzește cu o lampă cu radiații infraroșii pînă cînd acidul percloric a fost eliminat în cea mai mare parte. Nu trebuie lăsat reziduul să se usuce complet. Se adaugă 1 ml de acid percloric concentrat la reziduul umed și se evaporă din nou dar nu chiar pînă la uscare.

Folosind o pipetă gradată, se adaugă 0,8 ml de acid percloric concentrat la reziduu și circa 20 ml apă. Se încălzește lent pe o plită sau pe o baie de abur, pînă cînd tot materialul solubil a trecut în soluție, apoi se clătește și se transferă într-un mic pahar de laborator. Dacă nu rămîne nici un reziduu solid vizibil, se transferă soluția într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă.

Dacă proba de rocă supusă analizei nu se descompune complet prin acest procedeu și rămîne o mică cantitate de reziduu, acesta se colectează pe o mică bucată de hîrtie de filtru cu porozitate fină și se spală cu puțină apă. Se combină filtratul și lichidul de spălare într-un balon cotat de 100 ml. Se usucă și se calcinează reziduul într-un mic creuzet de platină, apoi se topește cu o mică cantitate de carbonat de sodiu anhidru. Se lasă topitura să se răcească, se solubilizează cu apă, se acidizează cu o cantitate minimă de acid percloric diluat și se adaugă la soluția din balonul cotat de 100 ml. Se diluează cu apă pînă la semn.

Cu o pipetă se transferă 25 ml din soluția care conține roca într-un balon gradat de 50 ml, se adaugă 20 ml de soluție reducătoare, se diluează la semn cu apă și se amestecă bine. Se lasă soluția să stea peste noapte, apoi se măsoară densitatea optică în cuve de 1 sau de 4 cm cu apă ca soluție de referință și cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 830 nm.

Se măsoară de asemenea, densitatea optică a unei soluții martor, preparată în același mod dar fără să aibă roca dizolvată în ea. Se calculează conținutul de fosfor prin raportare la curba de etalonare sau folosind un factor de etalonare.

Etalonarea. Se pipetează părți alicote de pînă la 25 ml din soluția de fosfat pentru lucru, care conține pînă la 100 μg P_2O_5 (pentru etalonare în cuve de 1 cm) sau pînă la 25 μg P_2O_5 (în cazul cuvelor de 4 cm), în baloane separate de 50 ml, se adaugă 20 ml soluție reducătoare în fiecare și se diluează pînă la semn. Se lasă soluțiile să stea peste noapte, se măsoară densitățile optice în celule potrivite, folosind spectrofotometrul, așa cum s-a arătat mai sus. Valorile obținute se raportează pe un grafic în care pe una din coordonate se trec concentrațiile de fosfat, exprimate în μg P_2O_5 la 50 ml de soluție. Soluția care conține 100 μg P_2O_5 va avea o densitate optică de circa 0,780.

Note

1. Acest procedeu poate fi folosit pentru determinarea fosforului din roci carbonatice doar cu modificări minore. Pentru descompunerea probei se folosește acid percloric diluat și dacă reziduul conține minerale silicatice se recurge la dizolvarea cu acid fluorhidric și acid percloric, așa cum s-a arătat pentru roci silicatice.

2. Dacă arseniul se găsește în cantități care pot produce interferență, atunci în loc să se facă evaporarea probei de rocă cu acid fluorhidric și acid percloric, se va proceda la o evaporare cu acid fluorhidric, acid clorhidric și acid azotic, așa cum se arată în nota 1 de la pag. 259. În final soluția se evaporă cu acid percloric pînă aproape de uscare, înainte de a proceda cum s-a arătat mai sus.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. LANDERGREN S. and GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 457.
2. CONWAY E. J., *Amer. J. Sci* (1945) **243**, 583.
3. MISSON G., *Chem.-Ztg.* (1908) **32**, 633.
4. MICHELSEN O. B. *Analyt. Chem.* (1957) **29**, 60.
5. KITSON R. E. and MELLON M. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1944) **16**, 379
6. LEW R. B. and JAKOB F., *Talanta* (1963) **10**, 322.
7. BAADSGAARD H. and SANDELL E. B., *Anal. Chim. Acta* (1954) **11**, 183.

8. QUINLAN K. P. and DESESA M. A., *Analyt. Chem.* (1955) **27**, 1626.
9. BENNETT W. H. and PICKUP R., *Colon. Geol. Min. Res.* (1952) **3**, 171.
10. SHAPIRO L. and BRANNOCK W. W., *U. S. Geol. Surv. Circ.* 165, 1952, *Bull.* 1 144-A, 1962.
11. SAMUELSON O., *Ion-Exchangers in Analytical Chemistry,* p. 146, Wiley, New York, 1953.
12. BELL R. D. and DOISY E. A., *J. Biol. Chem.* (1920) **44**, 55.
13. WILLARD H. H. and CENTER E. J., *Ind Eng. Chem., Anal. Ed.* (1941) **13**, 81.
14. WOODS J. T. and MELLON M. G., *Ind Eng. Chem., Anal. Ed.* (1941) **13**, 760.
15. MURPHY J. and RILEY J. P., *J. Marine Biol. Assoc. U. K.* (1958) **37**, 9.
16. KITSON R. E. and MELLON M. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1944) **16**, 466.
17. MACDONALD A. M. G., *Ind. Chemist* (1960) 88 and 134.
18. RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1958) **19**, 413.

25. GALIU

OCURENȚĂ

Galiul apare în conținuturi de cîteva părți per milion în majoritatea rocilor silicatice, în care, datorită razelor ionice și potențialelor de ionizare, el tinde să fie mascat de aluminiu (Ga^{3+} are raza ionică de 62 pm iar Al de 51 pm) [1]. Folosind o metodă fluorimetrică, Sandell [2] a estimat abundența galiului în litosfera superioară ca fiind de 15 ppm, valoare care concordă bine cu rezultatele obținute de Goldschmidt și Peters [3] prin determinări spectrografice și de Burton, Culkin și Riley [4] prin determinări spectrofotometrice.

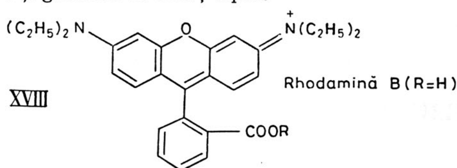
Rocile cu olivină și piroxeni, care se separă la începutul diferențierii magmatice, sînt sărace atît în aluminiu cît și în galiu. Brunfelt et al. [5], apoi De Laeter, au raportat conținuturi sub 1 ppm Ga în periodotite și în dunite. Atît aluminiul cît și galiul apar în conținuturi mai mari în cristalite mai tîrzii, pegmatitele granitice putînd conține pînă la 60 ppm. Burton et al. [4] au determinat în muscovit, flogopit și lepidolit peste 100 ppm.

Rocile și mineralele carbonatice, evaporitele și sulfurile minerale conțin cantități mici de galiu; Burton et al. [4] au determinat, totuși, dintr-un eșantion de blendă (sfalerit) 111 ppm Ga, ceea ce reprezintă probabil o excepție.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ

Reactivul cel mai frecvent utilizat pentru determinarea galiului este rodamina B, la care $R{=}H$ (v. fig. XVIII). Kuznetzov și Bolshakova [7] au constatat, însă, că grupul carboxil are efect nefavorabil asupra solubilității complexului de rodamină și au recomandat să se folosească esterul butilic ($R{=}n$-butil), cu denumirea de *butilrodamină*. Acest

din urmă reactiv a fost folosit de Skrebkova [8] la determinarea galiului din minereu de plumb aflat în faza de preparare, din bauxite, minereuri cuprozincifere şi greizene de cuarţ-topaz.



În procedeul bazat pe rodamină B, complexul de culoare roşie format cu anionul de clorogalat este extras în soluţie organică înainte de a se măsura densitatea optică. Onishi şi Sandell [9] au arătat că cea mai favorabilă extracţie în benzen se realizează dintr-o soluţie de acid clorhidric 6N, care conţine 0,036% rodamină B. În aceste condiţii coeficientul de extracţie $Ga_{benzen}/Ga_{apă}$ are o valoare de 0,57 la temperatura de circa 25°. Extracţia poate fi îmbunătăţită dacă în soluţie se adaugă acetonă (Kuznetsov şi Tanaev [10]), dacă se înlocuieşte benzenul cu un amestec de clorobenzen cu tetraclorură de carbon (Culkin şi Riley [11]) sau prin combinarea acestor două adaosuri.

Aceste patru procedee dau curbele de etalonare din fig. 52. În fiecare caz, galiul a fost extras dintr-un volum de 25 ml de acid clorhidric 6N în 10 ml de solvent organic. La aceste concentraţii este respectată le-

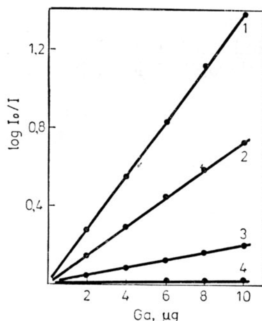


Fig. 52. Curbe de etalonare pentru galiu. Solvenţi:

1 — clorbenzen, plus tetraclorură de carbon şi acetonă; 2 — benzen plus tetraclorură de carbon şi acetonă; 2 — benzen plus acetonă; 3 — clorbenzen plus tetraclorură de carbon; 4 — benzen.

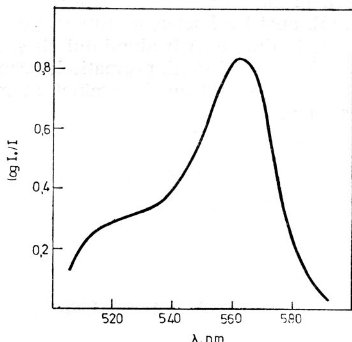


Fig. 53. Spectrul de absorbţie al clorogalatului de rodamină B (6 µg Ga, cu clorbenzen plus tetraclorură de carbon şi acetonă).

gea Beer-Lambert și s-au obținut curbe de etalonare reprezentate prin linii drepte.

Compoziția clorogalatului de rodamină B a fost investigată de Culkin și Rilex [12], care au definit-o prin formula $(RH)GaCl_4$ (unde R este rodamina B). Spectrul de absorbție al clorogalatului în soluție de clorobenzen și tetraclorură de carbon este arătat în fig. 53. Absorbția maximă are loc la lungimea de undă de 562 nm.

În condițiile în care s-a lucrat pentru a extrage clorogalatul, rodamina B dă și compuși organici colorați cu stibiu(III), aur(III), taliu(III) și fer(III). Kuznetsov și Tanaev [10] au redus toate aceste elemente la valențe inferioare cu clorură de titan, înainte de a extrage galiul. Onishi și Sandell [7] au separat galiul de aceste elemente care produc interferență, printr-o extracție prealabilă în *di*-izopropileter. O astfel de separare au făcut, de asemenea, Burton et al. [4], care au extras din aceeași porție de probă și germaniul, cu ajutorul tetraclorurii de carbon. În procedeul pe care îl prezentăm mai jos este descrisă separarea cu *di*-izopropileter, urmată de extracția clorogalatului de rodamină B în tetraclorură de carbon și în prezența acetonei.

Reactivi: *Soluție de clorură titanoasă* 15%.

Di-izopropileter, proaspăt distilat din hidroxid de sodiu solid cu punctul de fierbere la 68°. În ceea ce privește eterul etilic este de notat că formarea peroxidului poate să dea amestecuri instabile explozive.

Solvent de colorobenzen și tetraclorură de carbon. La 375 ml de monoclorbenzen se adaugă 12 ml tetraclorură de carbon.

Soluție standard de galiu de bază. Se dizolvă 0,5 g de galiu pur în 50 ml acid clorhidric 6N. Se transferă conținutul într-un balon cotat de 1 l, se adaugă 60 ml acid clorhidric concentrat și se aduce la semn cu apă. Această soluție conține 0,5 mg Ga/ml în acid clorhidric N.

Soluție standard de galiu pentru lucru. Se prepară o soluție diluată conținînd 1 μg Ga/ml prin diluarea soluției de bază cu acid clorhidric N.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,2 g pulbere din proba de rocă într-un mic creuzet de platină și se adaugă 2 ml de acid sulfuric 20 N, 0,5 ml acid azotic concentrat și 5 ml acid fluorhidric. Se încălzește creuzetul pe o plită sau pe o baie de nisip, pînă cînd acidul sulfuric se evaporă abundent. Se lasă să se răcească, se clătește creuzetul cu puțină apă și se evaporă din nou, de această dată pînă la uscare. Se dizolvă reziduul în aproximativ 25 ml acid clorhidric 6 N și se transferă soluția într-o pîlnie de separare de 100 ml.

Se adaugă clorură titanoasă 15% picătură cu picătură, pînă cînd dispare complet culoarea galbenă a ionului feric, apoi se mai adaugă cîteva picături în exces. Se adaugă 10 ml de di-isopropil eter și se agită timp de 20—30 secunde. Se toarnă faza apoasă într-o altă pîlnie de separare și se agită din nou cu 5 ml de di-isopropileter. Se repetă extracția cu încă o porție de 5 ml de eter, se scurge stratul apos și se combină

extractele organice într-un pahar de laborator de 50 ml. Se evaporă eterul într-un vas de fumegare și se adaugă 15 ml acid clorhidric 6N la reziduul uscat. Se încălzește lent, apoi se transferă soluția într-un vas cu fundul aplatizat. Se clătește paharul cu puțin acid clorhidric 6N, se adaugă lichidul de spălare în vas și se diluează la volumul de 25 ml tot cu acid clorhidric 6N. Se adaugă soluție de clorură titanoasă, picătură cu picătură, pînă cînd apare o culoare slab violetă persistentă, ceea ce indică un exces, apoi se lasă soluția să stea timp de 10 min. Se adaugă 2 ml soluție apoasă de rodamină B și 5 ml de acetonă, se amestecă bine și se lasă să stea încă 1 oră. Se adaugă apoi, cu pipeta, 10 ml de solvent de clorobenzen-tetraclorură de carbon și se agită puternic pentru a extrage clorogalatul în faza organică.

Se lasă să se separe fazele. Se scurge stratul organic inferior într-o cuvă de 1 cm a spectrofotometrului și se măsoară densitatea optică la lungimea de undă de 562 nm. Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unei soluții reactive martor, care a fost preparată în același mod dar fără să conțină material din proba de analizat.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de pînă la 10 ml din soluția standard de galiu (care conține pînă la 10 μg de galiu) în baloane cu fundul lat avînd capacitatea de 100 ml și se diluează fiecare pînă la 25 ml cu acid clorhidric 6N. Se extrage galiul ca clorogalat, aplicînd procedeul descris mai înainte, apoi se măsoară densitățile optice în același fel. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de galiu (fig. 53).

Notă. La folosirea unor reactivi puternici, s-a observat că extractele de clorogalat se decolorează mult. Pentru a preveni aceasta, s-a lăsat amestecul de solvenți să stea cîteva zile deasupra acidului sulfuric concentrat, s-a separat stratul organic, s-a agitat cu hidroxid de sodiu și în final s-a agitat împreună cu apă.

DETERMINAREA PRIN ABSORBȚIE ATOMICĂ

Această metodă nu este suficient de sensibilă pentru determinarea conținuturilor mici de galiu care se găsesc în majoritatea rocilor silicatice și de altă natură; de aceea este necesar să se ia o cantitate mare de probă, care să fie supusă mai întîi la o concentrare. Un astfel de procedeu a fost descris de Lypka și Chow [13] pentru determinarea galiului din minereuri.

S-au supus la evaporare cu acid sulfuric și acid fluorhidric porții de minereu de 4—5 g, excesul de acid sulfuric fiind eliminat prin fumegare. Reziduurile au fost dizolvate prin încălzire cu acid clorhidric 7 M, iar galiul a fost extras în izopropileter purificat, după reducerea clorurii

de titaniu (III). După evaporarea solventului organic, reziduul a fost dizolvat în acid clorhidric 7 M și pulverizat într-o flacără aer-acetilenică moderată, pentru măsurare.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. AHRENS L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1952) **2**, 155.
2. SANDELL E. B., *Amer. J. Sci* (1949) **247**, 40.
3. GOLDSCHMIDT V. M. and PETERS C., *Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Maths. Phys. Kl.* III (1931) **31**, 141.
4. BURTON J. D., CULKIN F. and RILEY J. P., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1959) **16**, 151.
5. BRUNFELT A. O., JOHANSEN O. and STEINNES E., *Anal. Chim. Acta* (1967) **37**, 172.
6. DE LAETER, J. R., *Geochim, Cosmochim. Acta* (1972) **36**, 735.
7. KUZNETZOV V. I. and BOL'SHAKOVA L. I., *Zhur. Anal. Khim.* (1960) **15**, 523.
8. SKREBKOVA L. M., *Zhur. Anal. Khim.* (1961) **16**, 422.
9. ONISHI H. and SANDELL E. B., *Anal. Chim. Acta* (1955) **13**, 159.
10. KUZNETSOV V. K. and TANANAEV N. A., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol* (1959) **2**, 840.
11. CULKIN F. and RILEY J. P., *Analyst* (1958) **83**, 208.
12. CULKIN F. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1961) **24**, 413.
13. LYPKA G. N. and CHOW A., *Anal. Chim. Acta* (1972) **60**, 65.

26. GERMANIU

OCURENȚĂ

Diferența de conținut de germaniu din diferite tipuri de roci magmatice este mică, majoritatea silicaților conținînd 1—2 ppm. În tabelul 23 sînt arătate conținuturile medii menționate de Onishi [1] pentru roci silicatice, majoritatea din Japonia.

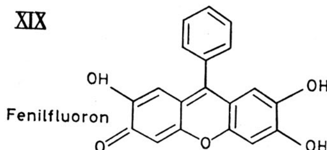
Valori asemănătoare (ceva mai mari) au fost comunicate de Burton, Culkin și Riley [2], iar El Wardani a determinat conținuturi ceva mai mici pentru roci în majoritate din Statele Unite ale Americii [3]. Conținuturile de germaniu din roci argiloase și alte roci asemănătoare sînt comparabile cu cele din roci magmatice [4]. Rocile carbonatice conțin foarte puțin germaniu. Sulfurile minerale, de asemenea, conțin circa 1 ppm, deși Burton et al. au determinat 116 ppm dintr-un eșantion de blendă din Derbyshire, iar Brewer, Cox și Morris [3] au determinat conținuturi de pînă la 670 ppm în blende din diferite regiuni, majoritatea din Marea Britanie. Concentrarea germaniului în cărbune din strate diferite a fost semnalată de mai mulți cercetători; în cenuși de cărbune s-au determinat pînă la 1% germaniu.

Tabelul 23. **Conținuturile de germaniu din unele roci magmatice**

Tipul de rocă	Conținut de Ge, ppm
Roci granitice	1,3
Roci intermediare	1,5
Bazalte și diabaze	1,3
Gabbrouri	1,2
Ultramafice	1,0

Există un număr de minerale foarte rare care conțin germaniu, între care germanitul (o sulfură de cupru, germaniu și arseniu) și argiroditul considerat ca avînd formula Ag_8GeS_6; este, însă, puțin probabil ca vreunul din aceste minerale să fie întîlnit de analist cînd face determinări pe roci silicatice. Multe minerale silicatice s-au dovedit a fi gazde pentru germaniu în conținuturi pînă la 100 ppm, posibil sub forma Ge^{4+} (R=44 pm) substituind siliciul Si^{4+} (R=39 om).

Interesul pentru proprietățile acestui element au condus la publicarea unui număr considerabil de articole privind determinarea lui. Au fost descriși, de asemenea, mai mulți reactivi pentru determinări fotometrice, între care fenilfluoronul (fig. XIX) (9-fenil-2,3,7-trihidroxi-6-flu-



oron sau 2,3,7-trihidroxi-9-fenilxanten-6-on). Acest reactiv, folosit prima dată de Gillis, Hoste și Claeys [6] ca reactiv pentru încercări pe eșantioane, a fost studiat de Cluley [7, 8] pentru determinarea germaniului în prezența unei mari varietăți de alte elemente. Complexul format de germaniu cu fenilfluoron are o densitate optică maximă la lungimea de undă de 504 nm (fig. 54), iar legea Beer-Lambert este respectată la concentrațiile întîlnite în roci silicatice (fig. 55).

Deși într-un articol ulterior [9] se afirmă că nu este necesară o separare prealabilă a germaniului, cei mai mulți autori recomandă fie distilarea, fie extracția germaniului din acid fluorhidric ca un mijloc de separare de alte elemente. Distilarea conduce și la concentrarea germaniului într-un volum mic, eliberat de celelalte elemente, cu excepția unor urme de sulf, arseniu, stibiu și staniu prezente în roca luată în analiză. În cantitățile în care se găsesc de obicei în roci silicatice, aceste elemente nu produc intereferențe.

Un procedeu de extracție, de asemenea uzual, este cel descris de Schneider și Sandell [10]. Extracția se face din soluție de acid clorhidric. Pentru cantitățile de germaniu prezente în mod obișnuit în roci este suficientă o singură extracție cu un volum egal de tetraclorură de carbon. Ulterior, însă, Burton et al. [2] afirmă că printr-o singură operație se extrag doar 85—90% din germaniu și recomandă să se facă trei extracții succesive.

S-a recomandat să se folosească și un adaos de EDTA pentru a împiedica extracția și a altor elemente în soluția de tetraclorură de carbon.

Rocile și mineralele silicatice pot fi descompuse prin evaporare cu un amestec de acid sulfuric cu acid azotic și acid clorhidric. După eliminarea excesului de acid sulfuric, reziduul poate fi dizolvat în acid clorhidric. Hybbinette și Sandell [12] au arătat că această metodă de atac poate fi folosită pentru probe conținînd chiar 0,05% clor, fără pierdere de germaniu, prin volatilizarea germaniului cu tetraclorură. Aceasta se datorește, probabil, formării acidului fluogermanic, care nu este volatil.

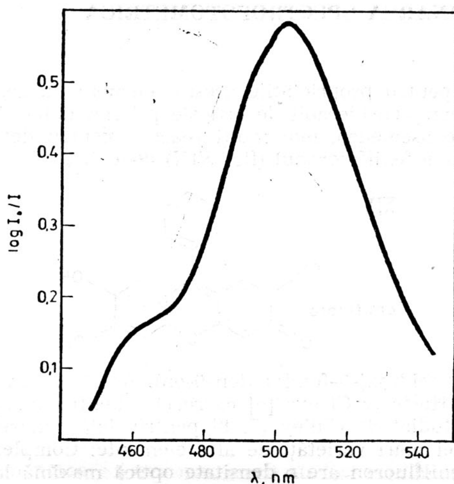


Fig. 54. Spectrul de absorbție al complexului germaniu-fenilfluorenă (cuve de 1 cm, 5 μg Ge/10 ml).

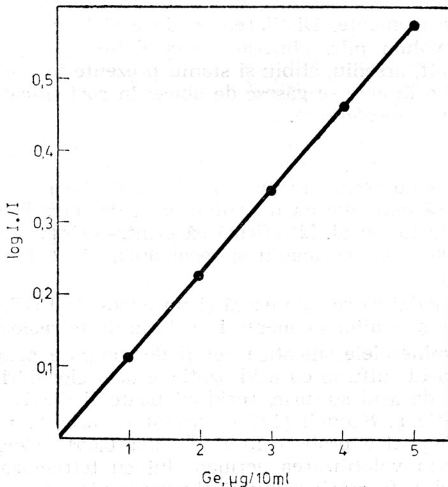


Fig. 55. Curba de etalonare pentru germaniu cu fenilfluorenă (cuve de 1 cm, lungime de undă de 504 nm).

Reactivi: *Tetraclorură de carbon.*

Soluție acidă EDTA (acid etilendiamintetracetic). Se dizolvă 1 g sare de sodiu în apă și se diluează la 200 ml.

Soluție de gumă arabică. Se dizolvă 0,1 g în circa 80 ml apă fiartă, se filtrează și se diluează la 100 ml cu apă.

Soluție de fenilfluoron. Se dizolvă 0,05 g reactiv solid în 75 ml etanol și 5 ml acid sulfuric 5N, prin încălzire pe o baie de abur. Cînd se răcește, se diluează la 100 ml cu apă.

Soluție standard de germaniu de bază. Se cîntărește o cantitate de 0,036 g de oxid de germaniu pur într-un mic pahar, se adaugă 0,5 g de hidroxid de sodiu și 20 ml apă. Cînd dizolvarea este terminată, se transferă soluția într-un balon cotat de 250 ml și se aduce la semn cu apă.

Soluție standard de germaniu de lucru. Se diluează 10 ml din soluția de bază la 1 l, înainte de întrebuințare. Această soluție conține 1 μg Ge/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g de probă de rocă sub formă de pulbere într-o capsulă de platină, se descompune prin evaporare pînă la fumegare cu 3 ml acid sulfuric 20 N, 0,5 ml acid azotic concentrat și 5 ml acid fluorhidric concentrat. Se lasă să se răcească, se clătește capsula cu puțină apă și se evaporă din nou pînă la fumegare. De fiecare dată se va evita fumegarea prelungită sau puternică a acidului sulfuric. După răcire, se adaugă 5 ml de apă și se încălzește pînă aproape de fierbere cîteva minute, pentru a se dezintegra reziduul. Se răcește și se transferă amestecul într-o pîlnie de separare, la sfîrșit adăugînd 5 ml acid clorhidric concentrat. Se astupă pîlnia și se lasă să stea, agitînd din cînd în cînd, pînă cînd tot materialul solid s-a dizolvat (eventual pînă la 30 minute dacă materialul nu s-a dizolvat complet). Dacă materialul care se analizează este bogat în calciu sau bariu, atunci va rămîne ceva sulfat insolubil nedizolvat, însă acesta nu dă interferență.

Se adaugă suficient acid clorhidric pentru a se ajunge la o concentrație acidă de 9 molar, se amestecă bine și se răcește sub 25°. Apoi se adaugă 10 ml de tetraclorură de carbon și se agită intens timp de 2 minute. Se scurge stratul organic într-un pahar mic și se repetă extracția cu două porții succesive de 10 ml de tetraclorură de carbon. Se combină extractele organice într-o pîlnie de separare, se adaugă *exact* 5 ml de apă în care s-au picurat în prealabil 1—2 picături de soluție de hidroxid de sodiu 0,01 M și se agită timp de 2 minute. Se dă la o parte faza organică și se transferă soluția apoasă într-un balon cotat de 10 ml. Se adaugă 1 ml de acid sulfuric 10N, 0,4 ml soluție EDTA, 2,4 ml etanol, 0,4 ml soluție de gumă arabică, și 0,6 ml soluție de fenilfluoron. Se diluează soluția la volum cu apă, se amestecă și se lasă să stea timp de 1 oră la temperatura de 25° sau ceva mai scăzută.

Se măsoară densitatea optică a soluției în comparație cu apa în cuve de 1 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 504 nm. Dacă temperatura este mai mare de 25° se introduce balonul într-o baie de apă cu temperatura de circa 20° unde se ține timp de 30 minute, apoi se

lasă balonul să stea la temperatura camerei pentru încă 30 min, înainte de măsurare.

Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unei soluții martor, preparată în același mod ca și soluția în care este dizolvată proba de rocă dar fără să conțină rocă.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de soluție standard de germaniu conținînd 1—5 μg Ge într-o serie de baloane cotate de 10 ml. În fiecare dintre acestea se adaugă acid sulfuric 10 N, soluție EDTA, etanol, gumă arabică și fenilfluoron, așa cum s-a arătat mai sus. Se diluează, fiecare, la volum cu apă, se lasă să stea, se măsoară densitatea optică la 504 nm, în același fel ca și pentru soluția care conține proba de rocă. Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de germaniu pentru a obține curba de etalonare.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ONISHI H., *Bull. Chem. Soc. Japan* (1956) **29**, 686.
2. BURTON J. D., CULKIN F. and RILEY J. P., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1956) **16**, 151.
3. EL WARDANI S. A., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1957) **13**, 5.
4. HEIDE F. and KOERNER D., *Chem Erde* (1963) **23**, 104.
5. BREWER F. M., Cox J. D. and MORRIS D. F. C., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1955) **8**, 131.
6. GILLIS J., HOSTE J and CLAEYS A., *Anal. Chim. Acta* (1947) **1**, 302.
7. CLULEY H. J., *Analyst* (1951) **76**, 523.
8. CLULEY H. J., *Ibid.* (1951) **76**, 530.
9. DEKHTRIKYAN S. A., *Izv. Akad. Nauk Armyan. S.S.R., Nauka Zemle* (1966) **19**, 97.
10. SCHNEIDER W. A. and SANDELL E. B., *Mikrochim. Acta* (1954) 263.
11. BURTON J. D. and RILEY J. P., *Mikrochim, Acta* (1959) 586.
12. HYBBINETTE A. G. and SANDELL E. B., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (1942) **14**, 715.

27. HIDROGEN

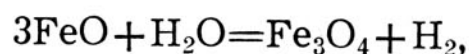
OCURENȚĂ

Hidrogenul se prezintă în mai multe forme în rocile silicatice, între care ca hidrogen liber (elemental), hidrogen legat organic, ca umiditate adsorbită, în apa de cristalizare, în apa „combinată" și în grupele hidroxil prezente în structura sub formă de rețea a mai multor minerale. Unele din aceste forme nu pot fi diferențiate, mai ales în cazul unor minerale silicatice care au fost alterate și au dat naștere la altele noi, mai hidratate.

HIDROGENUL LIBER

Deși rocile silicatice pun în libertate volume considerabile de hidrogen prin topire, este cert că acest gaz este prezent întotdeauna în forma liberă sau elementară. Jeffery și Kipping [1] au observat că pentru numărul mic de roci magmatice examinate de ei conținuturile de hidrogen eliberat (tabelul 24) au fost doar aproximativ reproductibile și în fiecare caz mai mici decît cantitățile care s-ar fi putut obține prin reducerea apei prezente.

Tokhtuyev și Frantzuzova [2] au demonstrat că rocile metamorfice conțin hidrogen liber (elementar) și că acesta poate fi recuperat prin captarea gazelor care se degajă în timpul sfărîmării și aducerii probei la starea de pulbere, dacă aceste operații se fac sub vacuum, fără încălzire — tehnică pusă la punct anterior de către Adison [3]. Prezența hidrogenului ar putea fi pusă pe seama formării magnetitului în procesul de metamorfism, conform ecuației



$$3FeO+H_2O=Fe_3O_4+H_2,$$

cu toate că această ipoteză este considerată ca lipsită de argument, din moment ce se poate recupera hidrogen din silicați care conțin puțin magnetit sau chiar deloc.

Tabelul 24. **Hidrogen (gaz) produs la calcinarea unor roci magmatice**

Probe analizate	Conținut de hidrogen		
	determinat		calculat* % în greutate
	% vol.	% greut.	
Granit din Shetland, R117	55	0,0019	0,005
	65	0,0022	
Granit din Cornwall, R138	720	0,025	0,030
	700	0,025	
Granit din Westerly (R.I.) G-1	122	0,0042	0,14
	125	0,0043	
	127	0,0045	
Diabaz din Centerville (Va), W-1	260	0,0087	0,122
	210	0,0068	

* Pe baza conținutului de FeO, presupunînd că hidrogenul este produs de reacția $2FeO+H_2O=Fe_2O_3+H_2$.

Shorockhov [4] a semnalat ocurența frecventă a hidrogenului în roci sedimentare.

Metodele care se folosesc, de regulă, la determinarea conținutului de hidrogen liber din roci silicatice se bazează fie pe încălzirea probei pînă la o anumită temperatură, fie pe captarea lui (împreună cu alte gaze) sub vacuum. Din amestecul gazos care se obține prin ambele procedee, este nevoie ca hidrogenul să fie separat printr-un procedeu specific: cu ajutorul unui aparat de presiune constantă sau volum constant (aparate tip Haldane sau Bone and Wheoler"), cu un aparat de conversie a hidrogenului în apă (urmată de absorbție și cîntărire) sau printr-o aproximare, de exemplu pe baza cromatografiei de gaz [5].

HIDROGENUL ORGANIC

Materiile organice sînt componenți importanți ai multor roci silicatice, în special ale celor de origine sedimentară, în care au fost semnalate de mulți cercetători conținuturi de pînă la 5% material cărbunos. Folosind solvenți organici, adeseori se pot face extracții de 5—15% din acești componenți, care se asemănă ca aspect și compoziție cu petrolul și pot fi analizați ca atare. O altă parte de materie organică, cunoscută sub numele de „acizi humici" se poate extrage cu soluțiii alcaline. Partea insolubilă de materie organică — „kerogenul — poate fi extrasă prin dizolvare în acizi. De exemplu Forsman și Hunt [6] sugerează folosirea acidului clorhidric și a acidului fluorhidric pentru a elimina carbonații și silicații (v. cap. Carbon — Determinarea materiei organice). Materialul organic insolubil este transformat în dioxid de carbon și apă, prin combustie într-un curent de oxigen, care în final se absoarbe și se cîntărește.

APA CARE SE EVAPORĂ LA 105°

Pentru caracterizarea pierderii în greutate a unei probe de rocă prin încălzire la 105° pînă cînd greutatea acesteia rămîne constantă se folosesc termenii „apă higroscopică“, „umiditate“, „apă care se evaporă la 105°“, „apă volatilă“. Rezultatul acestei determinări se folosește ca măsură a apei „libere“, distinct de cea combinată. În această privință ea nu este o măsură satisfăcătoare prin aceea că include o anumită cantitate de apă volatilă din unele minereuri care se descompun cu ușurință (cum sînt zeoliții), în timp ce nu include o parte din apa nevolatilă a multor alte minerale. Această determinare face parte totuși din lista a 13 constituenți acceptați ca minim necesar pentru o analiză completă a rocilor silicatice.

În unele laboratoare se obișnuiește ca această „umiditate“ sau „apă higroscopică“ să fie eliminată prin uscarea pulberii de rocă la o temperatură între 108 și 110° și să se raporteze analiza, de exemplu sub forma „material uscat la 105°“. Acest procedeu nu trebuie practicat în cazurile în care este prezentă o mare cantitate de clorit, care este un indiciu că materialul uscat este susceptibil de a fi extrem de higroscopic. De la o zi la alta variația în greutate a unor astfel de probe este adeseori considerabilă, chiar în cazul în care ele nu au fost uscate în prealabil. Din fig. 56 se observă că variația în greutate a bazaltului cloritizat ajunge pînă la 0,73% față de greutatea inițială a materialului, în timp ce un granit, măcinat și expus în atmosferă odată cu bazaltul alterat, își schimbă greutatea cu numai 0,03% în aceeași perioadă de timp. Cînd urmează să fie analizate astfel de roci cloritizate este recomandabil să se cîntărească în același timp toate porțiile destinate determinării „apei higroscopice“, apei totale și constituenților majori.

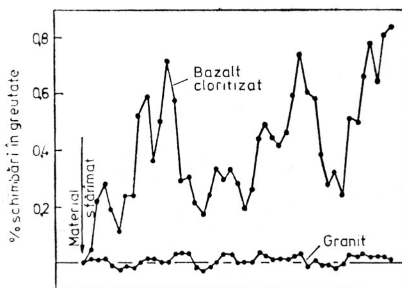


Fig. 56. Schimbările în greutate a două roci silicatice (în stare de pulbere) prin expunere la aer.

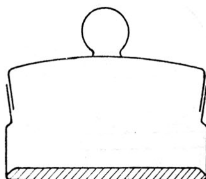


Fig. 57. Dispozitiv pentru determinarea pierderii în greutate prin încălzire la 105°.

Conținutul de apă al unei probe de rocă silicatică va depinde de finețea de măcinare. Hillebrand [7] arată, de exemplu, că pentru un număr de roci o măcinare excesivă conduce la creșterea conținutului de apă al probei, iar în prezența unor minerale, de exemplu a gipsului, situația se inversează, adică măcinarea fină duce la pierderea de apă.

Cea mai simplă metodă de determinare a „apei evaporate la 105°“ este de a măsura pierderea în greutate a circa 2 g de pulbere de rocă înainte de a fi încălzită într-un cuptor electric timp de 2—3 ore, sau chiar mai mult, pînă cînd greutatea acesteia rămîne constantă. Vechiul procedeu constînd din utilizarea băilor de toluen este depășit în prezent. Unele roci care conțin mult fer feros nu pot ajunge la o greutate constantă din cauza oxidării lente continue care are loc la această temperatură.

Multe roci sînt higroscopice cînd sînt complet uscate; din acest motiv pentru determinarea acestora se folosește, de obicei, un flacon cu un capac ermetic, de forma celui din fig. 57.

Dificultățile pe care le comportă cîntărirea unui material foarte higroscopic și prezența unei mari cantități de fer feros, ușor oxidabil, pot fi evitate prin determinarea directă a apei evaporabile. În fig. 58 este arătat un aparat pentru o astfel de determinare. Aparatul descris de Jeffery și Wilson [8] constă dintr-un sistem de circulație închisă, care include o pompă electrică mică, o cameră de încălzire care se menține la temperatura de 104—105° cu alcool izobutiric încălzit la o plită (pentru care este indicat un bloc de încălzire controlat termostatic și fixat la 105°), două tuburi de absorbție și un barbotor conținînd acid ortofosforic și avînd rolul de a indica viteza curentului de aer care trece prin aparat. Înainte de a introduce proba, tubul *A* se înlocuiește cu o bucată de tub de sticlă și se acționează pompa timp de circa 30 minute, pentru a usca aerul din aparat. Apoi se cîntărește tubul *A* și se montează la loc, se introduce vasul care conține proba, după care se continuă circularea ae-

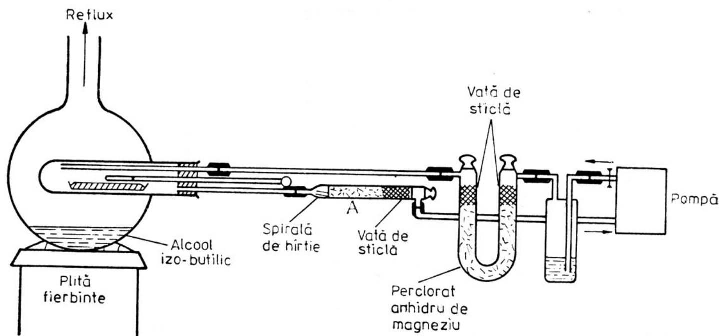


Fig. 58. Aparat pentru determinarea directă a apei eliberate din rocă prin încălzire, la 105°.

rului pînă cînd toată apa care s-a degajat din probă a trecut în tubul de absorbție. Durata circulării curentului de aer este de circa 2 ore, timp suficient pentru a antrena toată apa, inclusiv cea care eventual se condensează pe porțiunile mai reci ale camerei de încălzire.

Creșterea în greutate a tubului de absorbție *A* cînd determinarea se execută fără introducerea probei (echivalentul soluției martor) este mai mică de 0,1 mg. Tubul *A* care se folosește în locul tradiționalului tub în formă de U, conține o spirală de hîrtie, care previne depunerea percloratului de magneziu cînd este absorbită o mare cantitate de apă. Capătul deschis al tubului, prevăzut cu o îmbinare cu sticlă șlefuită (în Anglia sticlă tip B7), se astupă cu un capac în timpul cîntăririi. Tubul, împreună cu capacul, cîntărește 20—25 g.

Metoda Dean-Stark. Rocile șistoase și unele dintre rocile eruptive alterate care conțin cîteva procente de umiditate pierd, adeseori, o parte din conținutul de apă în timpul preparării probei. La aceste roci, precum și la argile, care nu pot fi preparate pentru analiză chimică fără a pierde din umiditate, se poate calcula conținutul aproximativ de umiditate prin metoda Dean-Stark [9], procedînd după cum urmează: Se sfărîmă 20—50 g material, se fierbe cu toluen, iar apa evaporabilă la 105° se colectează la partea inferioară a brațului lateral al aparatului, care este gradat direct în mililitri (fig. 59).

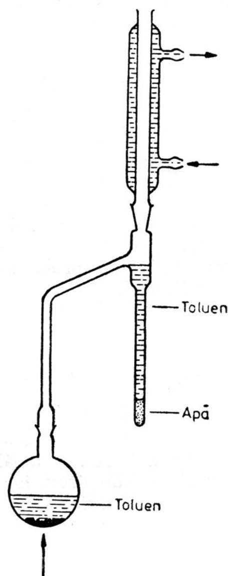


Fig. 59. Aparatul Dean-Stark pentru determinarea apei.

APA TOTALĂ

Metoda folosită pentru determinarea apei totale constă în colectarea directă și cîntărirea totalului de apă care poate fi eliminată din probă prin încălzire la o temperatură ridicată.

Una dintre primele metode a fost cea a lui Penfield [10]. Proba conținută într-o bășică era suflată la capătul închis al unui tub de sticlă călită, în care era încălzită la o temperatură cu ceva mai joasă decît punctul de topire a sticlei. Apa care se elibera se condensa pe partea mai rece a tubului, de care partea încălzită putea fi detașată. Conținutul

de apă al probei se afla cîntărind această parte mai rece a tubului înainte și după încălzirea probei. Metoda prezenta neajunsul că nu exista certitudinea că toată apa se condensa, îndeosebi cînd umiditatea era redusă, și că toată apa din probă era eliberată la temperatura la care se încălzea. În schimb, metoda lui Penfield prezintă avantajele că este simplă și rapidă: de aceea pentru aplicarea ei s-au adus unele îmbunătățiri de către Courville [11], Shapiro și Brannock [12], Harvey [13].

Metoda Courville-Penfield [11]. Această metodă este foarte asemănătoare cu cea inițială, a lui Penfield, prin aceea că după încălzirea probei balonul în care este conținută proba se dă la o parte și porțiunea care rămîne din tubul de sticlă este cîntărită înainte și după uscarea probei. În scopul creșterii eficienței eliberării apei din probă, aceasta este amestecată cu oxid de plumb (litargă) înainte de a fi trecută în tubul în care se încălzește. Amestecul se topește prin încălzire, iar tubul poate fi ușor de detașat. În această variantă a metodei sînt necesare, însă, unele precauții cînd proba ar putea conține anumite elemente volatile, cum este fluorul.

O metodă asemănătoare de analiză, la scară micro, a fost descrisă anterior de Sandel [14], care amesteca 20—30 mg de probă cu litargă dacă proba conținea fluor sau alte volatile, sau oxid de calciu dacă se presupunea că prin încălzire s-ar putea degaja trioxid de sulf sau hidrogen sulfurat.

Metoda Shapiro și Brannock-Penfield [12]. Această metodă se folosește ca parte din schema pentru analiza rapidă și completă a rocilor silicatice. Proba se încălzește cu wolframat de sodiu, într-un tub fierbător din sticlă pirex, iar apa degajată este colectată într-o fîșie de hîrtie de filtru cîntărită în prealabil. Întrucît, însă, nu toată apa este reținută de hîrtia de filtru, este necesară o corecție empirică: se adaugă 10% la greutatea apei dacă aceasta a fost sub 20 mg, iar dacă s-au obținut mai mult de 20 mg apă, atunci se adaugă 2 mg.

Metoda Harvey-Penfield [13]. În această metodă, proba se introduce într-un tub de sticlă și apa care se degajă prin încălzire este absorbită de clorura de calciu anhidră conținută într-un tub atașat la camera de încălzire. Ulterior Wilson [15] a adus unele îmbunătățiri la acest procedeu, folosind perclorat de magneziu și aparatul schițat în fig. 60, la care îmbinările tuburilor de sticlă sînt etanșate cu manșoane de PTFE, care permit încălzirea la temperaturi mai mari. Timpul de încălzire folosit a fost de 1 oră, însă el susține că în unele cazuri este suficientă o încălzire de 10 minute. Înainte și după încălzire, tubul de absorbție se astupă cu un dop și un capac pentru cîntărire.

Metoda lui Penfield și modificările descrise prezintă dezavantajul că multe dintre mineralele componente (talcul, topazul, sturolitul, cordieritul și epidotul) nu sînt descompuse complet; or din aceste minerale s-ar degaja încă unele cantități de apă dacă încălzirea s-ar face la temperaturi mai ridicate. Un alt dezavantaj, atît al metodei inițiale cît și al unor variante îmbunătățite, este că nu întotdeauna colectarea apei degajate este completă și că uneori sînt colectate și cîntărite drept apă și alți constituenți volatili (de exemplu sulful și fluorul).

Alternativa la metoda lui Penfield este de a colecta apa degajată într-un tub de absorbție care poate fi cîntărit înainte și după încălzire. Materialul de analizat, conținut într-un vas de aluminiu sau de platină, poate fi încălzit pînă la temperatura de 1 000° într-un cuptor din tuburi

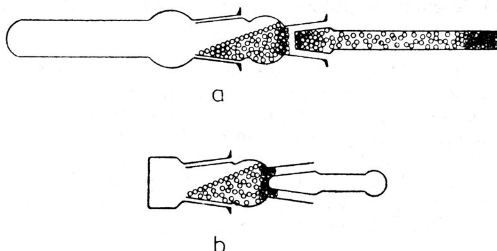


Fig. 60. Aparatul Wilson pentru determinarea conținutului total de apă al rocilor silicatice:
a — asamblat pentru utilizare; *b* — prgătit pentru cîntărire.

de silice, încălzit cu arzătoare de gaz sau cu curent electric, iar apa care se degajă poate fi colectată folosind perclorat de magneziu sau alt absorbant adecvat. Această metodă, descrisă detaliat de Groves [16], poate permite încorporarea unor adaptări pentru reținerea gazelor și vaporilor de fluor, sulf și oxizi de sulf. Folosind un vas de platină și un fondant, de exemplu wolframat de sodiu, chiar mineralele refractare, cum sînt staurolitul, pot fi descompuse într-un timp rezonabil. În acest scop mai pot fi folosiți ca fondanți carbonat de sodiu și metafluoborat. Valorile obținute în analize martor sînt totdeauna destul de mari cînd se folosesc fondanți, și sînt cu totul neglijabile cînd încălzirea se face fără fondanți.

Preocupați să reducă aceste valori martor, Jeffery și Wilson [8] au folosit un sistem în circuit închis ca o modificare atît a metodei descrisă de Groves, cît și a topirii simple, folosind un amestec de wolframat de sodiu și sticlă de borax în proporții egale în greutate. Valorile martor pentru fiecare dintre determinări nu vor fi mai mari de 0,1 mg dacă aerul este reciclat în aparat, așa cum s-a descris. Dacă aerul este absorbit în aparat, așa cum se procedează în metoda lui Groves [16], atunci se va obține o valoare martor de cîteva miligrame la prima utilizare a aparatului; aceasta se va reduce la o valoare constantă de 0,5—1 mg după cîteva zile de folosire.

Mod de lucru. Se folosește un aparat care constă dintr-un tub de silice, în care se introduce proba pusă într-un vas de porțelan neglazurat care în prealabil a fost ars la temperatura de 1 000°. Cu o mică pompă electrică de recirculare se trece un curent de aer printr-un tub de absorbție care conține perclorat de magneziu și azbest sodic, peste probă, printr-un tampon de cromat bazic de plumb, apoi printr-un tub de absorbție care conține perclorat anhidru de magneziu și care a fost cîntărit în prealabil. Circularea se încheie prin trecerea printr-un bar-

botor ce conține acid ortofosforic, care indică viteza curentului de aer prin aparat și, în final, din nou în pompă. Un tampon de cromat bazic de plumb, reținut de o spirală de cupru și menținut la o temperatură de 300—400°, are rolul de a reține oxidul de sulf [17]. În acest scop se mai folosesc sîrmă de cupru și pulbere de argint la temperatura de 700—750°. Capătul larg al tubului de silice este închis cu un dop de cauciuc siliconic.

Tubul de absorbție se înlocuiește cu o bucată de tub de sticlă și se trece, timp de o oră, un curent de aer uscat prin aparat punînd în funcțiune pompa de aer. În acest timp, manșonul este lăsat să atingă temperatura de funcționare. Apoi tubul se cîntărește și se înlocuiește. Proba, cîntărită într-un vas inert, este introdusă în cuptor, care este lăsat apoi să ajungă la temperatura sa maximă, la care se menține timp de 1 oră. Se scoate apoi tubul *A* din aparat, se lasă să stea pe balanță timp de 45′, după care se recîntărește pentru a stabili greutatea totală a apei eliberate.

Principalul dezavantaj al metodei, similar cu al celei descrisă de Groves, este că într-o zi nu pot fi efectuate mai mult de trei determinări, pentru că este necesar ca tubul-încălzitor să se răcească înainte ca proba următoare să fie introdusă.

Pentru a crește numărul de determinări, se poate folosi aparatul din fig. 26, folosit de Riley [18]. În acest aparat, proba este împinsă treptat în cuptor în zona în care temperatura este suficient de ridicată pentru ca toată apa să fie eliminată prin evaporare în circa 20 minute. Cu acest aparat se pot efectua 12 determinări într-o singură zi lucrătoare. Pentru majoritatea rocilor este suficientă temperatura de 1 100°, dar pentru minerale mai refractare (topaz, epidot, staurolit ș.a.) este necesară o temperatură de 1 200°. La această din urmă temperatură, s-a constatat că se poate determina și dioxidul de carbon eventual prezent în material, incluzînd în agregatul de absorbție un tub de absorbție cu azbest sodic. Interferența compușilor de sulf este prevenită introducînd în același agregat un strat de burete de argint și un barbotor conținînd o soluție saturată de trioxid de crom în acid ortofosforic. Groves a folosit un curent de azot (gaz) obținut dintr-un cilindru de gaz. Reactivii martor au fost de 0,1 mg/oră apă și 0,2 mg/oră dioxid de carbon. Amănunte asupra procedeului în care se folosește acest aparat pentru determinarea dioxidului de carbon și a apei sînt date la pag. 171, 172.

Metoda Gooch-Sergeant. Problema recuperării apei din minerale refractare este rezolvată și atunci cînd roca este topită cu carbonat anhidru de sodiu, așa cum a procedat mai întîi Gooch [19]. Prin această metodă, folosind un fondant alcalin se asigură reținerea atît a sulfului cît și a fluorului. Seargeant [20] a introdus o modificare la această metodă, încălzind proba cu fondantul într-un creuzet de platină (sau alt metal rezistent la topire) în interiorul unui vas de silice, folosind un cuptor cu inducție de înaltă frecvență. Ca gaz de antrenare se folosește azot, iar pentru a evita eventuale pierderi de apă prin interacțiune cu ferul feros care ar putea fi prezent în roca analizată se adaugă clorat de sodiu.

PIERDERI LA CALCINARE

Cînd se încălzește proba de rocă măcinată la temperatura de 1 000° sau mai mult au loc o serie de transformări. Astfel, se degajă hidrogenul și alte gaze, iar apa adsorbită și apa de cristalizare sînt eliminate împreună cu o parte sau cu toată apa de combinație din mineralele componente; mineralele carbonatice sînt descompuse mai mult sau mai puțin complet, cu degajare de dioxid de carbon, o parte din alcali (dar nu toți) se vaporizează, se pot produce pierderi de fluor și sulf, iar o parte din ferul feros și din sulf se oxidează. Suma aritmetică a modificărilor în greutate care se produc este definită cu termenul „pierderi la calcinare" (încălzire). Sînt rare cazurile în care aceste pierderi dau o măsură a conținutului total de apă din rocă, dar în nici un caz ele nu pot fi considerate ca un substitut al determinării apei.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. JEFFERY P. G. and KIPPING P. J., *Analyst* (1963) **88**, 266.
2. TOKHTUYEV G. V. and FRANTSUZOVA T. A., *Geokhimiya* (1963) 961.
3. ELINSON M. M., *Izv. Acad. Nauk. S.S.S.R., otd. teknich, nauk.* No. 2, 1949.
4. SHOROKHOVA N. R., *Trudy Soyzn. Geologporsk. Kontura Gluagaza pri Sov. Min. U.S.S.R.* 1960, 64.
5. JEFFERY P. G. and KIPPING P. J., *Gas Analysis by Gas Chromatography*, Pergamon, Oxford, 1964.
6. FORSMAN J. P. and HUNT J. M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1958) **15**, 170.
7. HILLEBRAND W. F., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 700, 1919.
8. JEFFERY P. G. and WILSON A. D., *Analyst* (1960) **85**, 749.
9. As in, e.g., B.S.S. 756: 1952.
10. PENFIELD S. L., *Am. J. Sci.*, 3rd Ser. (1894) **48**, 31.
11. COURVILLE S., *Canad. Mineral.* (1962) **7**, 326.
12. SHAPIRO L. and BRANNOCK W. W., *Analyt. Chem.* (1955) **27**, 560.
13. HARVEY C. O., *Bull. Geol. Surv. Gt. Brit.* (1939) (1), 8.
14. SANDELL E. B., *Mikrochim. Acta* (1951) **38**, 487.
15. WILSON A. D., *Analyst* (1962) **87**, 598.
16. GROVES A. W., *Silicate Analysis, Allen* & Unwin, 2nd ed., 1951, p. 95.
17. ROODE R. DE, *Amer, Chem. J.* (1890) **12**, 226.
18. RILEY J. P., *Analyst* (1958) **83**, 42.
19. GOOCH F. A., *Amer. Chem. J.* (1880) **2**, 247.
20. SERGEANT G. A., *Rept. Govt. .Chem. Lond.* (1971) p. 111.

28. INDIU

Puțini analiști au raportat indiu din roci magmatice, iar valorile abundenței menționate pentru roci silicatice de diferiți cercetători care au folosit date provenite din regiuni diferite nu prezintă concordanță, așa cum se vede în tabelul 25.

Tabelul 25. **Conținuturile de indiu din unele roci silicatice In, g/t (ppm)**

Granitice	Intermediare	Bazaltice	Gabbroice	Ultramafice	Referința
0,05		*			1
0,12					2
2,0			0,3		3
0,26		0,22	0,015	0,013	4
0,26 (G-1)		0,064 (W-1)			5
(0,09)**			0,054–0,18		6
0,06			0,12	0,33	7
		Roci mafice			
0,17	0,05	0.07		0,04	8

* Prea mic pentru a fi măsurat;
** Granofir acid sau microgranit, 75% SiO_2.

Cea mai indicată pentru determinarea indiului s-a dovedit a fi metoda activării neutronilor [5]; prin spectrografia de emisie și prin spectrofotometrie se atinge cu greu gradul de sensibilitate necesar pentru determinarea acestui element.

Un procedeu spectrofotometric bazat pe analiza unor probe în cantități mari a fost folosit de Rozbianskaya și descris succint de Ivanov [8]. O porție de 5 g de rocă silicatică în stare de pulbere a fost dizolvată într-un amestec de acid sulfuric și acid fluorhidric, iar materialul insolubil a fost tratat prin topire cu bisulfat de potasiu. Ferul, titaniul și alte elemente, între care și indiul, au fost precipitate cu amoniac și, după solubilizare în acid bromhidric 5 N, indiul a fost recuperat prin extracție în eter. Indiul a fost reluat în fază apoasă printr-o nouă extracție în acid clorhidric 6 N conținînd și perhidrol. S-a format

apoi complexul cu rodamina C în acid bromhidric 2 N, conținînd și acid ascorbic, din care indiul a fost extras într-un amestec de 3 : 1 benzen și eter.

Determinările au fost completate prin comparație vizuală cu extracte similare preparate dintr-o soluție standard de indiu. Pentru conținuturile de indiu de peste 2 μg/ml, soluțiile au fost examinate în lumină transmisă, iar pentru conținuturi sub 2 μg/ml soluțiile au fost examinate în lumină ultravioletă și s-au comparat fluorescențele.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BOROVIK S. A., PROKOPENKO N. M. and POKROVSKAYA T. L., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* (1939) **25**, 620.
2. VINOGRADOV A. P., *Geokhimiya* (1956) (1), 6.
3. PREUSE F., *Zeit. angew. Mineral.* (1940) **3**, 8.
4. SHAW D. M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1952) **2**, 185.
5. SMALES A. A., SMIT J. VAN R. and IRVING H. M., *Analyst* (1957) **82**, 539.
6. WAGER L. R., SMIT J. VAN R. and IRVING H M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1958) **13**, 81.
7. BROOKS R. R. and AHRENS L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **23**, 145.
8. IVANOV V. V., *Geokhimiya* (1963) (12), 1101.

29. MAGNEZIU

OCURENȚĂ

De regulă, magneziul se raportează ca oxid-MgO, formă sub care el poate ajunge la 51% în unele roci silicatice (în varietăți de dunite, de exemplu, conținuturi de 30—40% MgO sînt destul de comune), între care rocile ultrabazice, cum sînt picritele și peridotitele. Distribuția magneziului în roci silicatice este arătată în fig. 61, care ilustrează, pe de o parte, asocierea lui cu roci bazice, iar pe de altă parte epuizarea acestuia în magmele reziduale, pe măsura diferențierii magmatice.

Magneziul și ferul formează cristale izomorfe, în care Fe^{2+} (R= 74 pm) este substituit de Mg^{2+} (R=66 pm). În cursul cristalizării mineralelor feromagneziene, primele fracții solide care se separă sînt întotdeauna bogate în magneziu față de compoziția magmei, iar ultimele fracții care cristalizează sînt întotdeauna bogate în fer. Termenii extremi

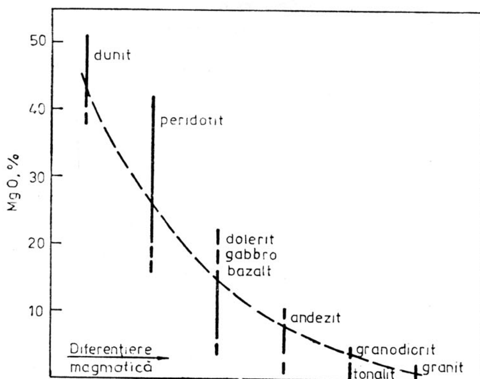


Fig. 61. Conținutul de magneziu al rocilor silicatice.

ai seriei de minerale feromagneziene, importanți din punct de vedere petrografic, au o ocurență (răspîndire) mai redusă decît termenii intermediari. Printre aceștia din urmă se numără termeni din seria forsterit-fayalit (Mg_2SiO_4—Fe_2SiO_4) din olivina comună, din seria enstatit-ferosilit ($MgSiO_3$—$FeSiO_3$) din ortopiroxenii hiperstenici și alte serii asemănătoare de minerale silicatice care intră în componența rocilor.

Alte minerale silicatice în compoziția cărora magneziul intră ca un component principal sînt talcul, cloritul, crisotilul și serpentina.

Din grupa carbonaților se cunosc următoarele minerale de magneziu: magnezitul—$MgCO_3$, dolomitul—$CaMg(CO_3)_2$ și ankeritul; în dolomit magneziul este substituit în parte de fer și mangan.

Minerale de magneziu mai rare sînt spinelul—$MgAl_2O_4$, periclazul—MgO, brucitul—$Mg(OH)_2$ și selaitul—MgF_2. În depozitele evaporitice (săruri naturale) se întîlnesc următoarele minerale care conțin magneziu: carnalit—$K_2MgCl_4 \cdot 6H_2O$, bischofit—$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, kieserit—$MgSO_4 \cdot H_2O$, hexahidrit—$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, epsomit—$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, precum și minerale mixte (cloruri și sulfați).

DETERMINAREA GAVRIMETRICĂ DIN ROCI SILICATICE

METODA PIROFOSFATULUI

Această metodă a fost folosită multă vreme pentru determinarea fracției principale în analiza rocilor silicatice și carbonatice. În această schemă, ea se aplică după separarea aproape a tuturor celorlalți constituenți din proba analizată, între care siliciul, ferul, aluminiul, titaniul, vanadiul, cromul și o parte din mangan. Restul manganului este precipitat cu magneziul ca fosfat de amoniu—$(Mg, Mn)(NH_4)PO_4$, apoi acesta se calcinează și trece în pirofosfat $(Mg, Mn)_2P_2O_7$ din care magneziul poate fi determinat gravimetric. Metoda este descrisă în capitolul 4.

METODA CU 8-HIDROXICHINOLINĂ

Metoda pirofosfatului a arătat că la rocile care conțin foarte puțin magneziu recuperarea lui prin metoda clasică este nesatisfăcătoare. S-a constatat că din unele roci este imposibil să se recupereze magneziu pînă cînd se distrug sărurile de amoniu, însă prin aceasta recuperarea este incompletă. Pentru aceste roci este de preferat procedeul gravimetric bazat pe precipitare cu 8-hidroxichinolină. Această metodă nu este, însă, adecvată pentru determinarea de probe în cantitate mare, iar pentru roci bogate în magneziu soluția trebuie diluată la volum și

să se ia alicote convenabile pentru precipitare. Ca și la metoda pirofosfatului, este necesar să se elimine majoritatea celorlalți constituenți ai rocilor silicatice prin precipitare cu amoniac; de asemenea este preferabil să se elimine toate sărurile de amoniu înainte de precipitarea magneziului. De regulă, determinarea se finalizează prin evaporarea soluției în care este dizolvată roca și încălzirea reziduului cu acid azotic concentrat. Această fază nu este necesară cînd pentru determinarea magneziului se ia o singură porție de soluție.

Reactivi: *Soluție de 8-hidroxichinolină.* Se dizolvă 2,5 g de reactiv în 100 ml de acid acetic 2 N.

Mod de lucru. Se combină filtratele și apele de spălare rezultate de la precipitarea oxalatului de calciu, se acidizează cu acid clorhidric și se evaporă pînă aproape de uscare pe o baie de abur. Se lasă să se răcească, se acoperă cu sticlă de ceas, și se adaugă 50 de g acid azotic concentrat. Se trece paharul pe baia de abur și se ridică temperatura treptat, pînă cînd se produce o reacție puternică de degajare de vapori de azot de culoare brună. Cînd reacția a încetat, se clătește capacul și se dă la o parte, se clătește și paharul și se evaporă din nou pînă la uscare. Dacă rămîne o cantitate apreciabilă de reziduu de sare de amoniu, se repetă evaporarea cu încă o cantitate de acid azotic concentrat apoi se evaporă pînă la uscare. Se înmoaie reziduul cu puțin acid clorhidric concentrat și se evaporă încă o dată pînă la uscare, pentru a se elimina urmele de acid azotic rămase.

Se dizolvă reziduul în puțină apă fierbinte conținînd 1 ml acid clorhidric concentrat și se filtrează, dacă este necesar, într-un pahar de laborator de 400 ml, curat. Se diluează cu apă pînă la un volum de circa 100 ml, se încălzește pînă la fierbere și se adaugă amoniac concentrat pînă cînd se ajunge la un mic exces. Dacă în acest stadiu se formează, încă, precipitat, acesta trebuie colectat, spălat cu puțin amoniac diluat și îndepărtat (v. nota 1). Se lasă combinația formată din filtrat și apa de spălare să se răcească la temperatura de 65—70°, apoi se adaugă 10 ml de soluție de 8-hidroxichinlină (v. nota 2) și 8 ml de soluție concentrată de amoniac. Se agită soluția și se pune pe baia de abur timp de 5 minute, se agită din nou, apoi se lasă să stea 30 minute.

Se colectează precipitatul într-un creuzet de sticlă sinterizată sau de porțelan și se spală bine cu soluție caldă de amoniac 0,5 N. Se introduce apoi creuzetul într-un cuptor electric programat pentru temperatura de 140° și se usucă pînă cînd greutatea rămîne constantă dacă încălzirea continuă. Precipitatul de $Mg(C_9H_6ON)_2$ conține 12,91% MgO (v. nota 3).

Note

1. În acest stadiu se observă, de obicei, urme de alumină care nu au fost colectate în precipitatul principal cu amoniac.

2. Această cantitate de reactiv este suficientă pentru precipitarea a circa 30 mg de acid de magneziu, ceea ce revine la 3% MgO din o por-

ție de probă de 1 g. Pentru roci cu conținut mai mare de oxid de magneziu, cantitatea de reactiv trebuie crescută proporțional sau să se dilueze la volum soluția în care este dizolvată roca și să se ia o alicotă pentru precipitare.

3. Dacă excesul de reactiv este mare, atunci precipitatul de magneziu va fi contaminat cu reactiv. Acesta se poate îndepărta prin dizolvarea precipitatului în acid diluat și reprecipitarea în felul arătat mai înainte.

4. Manganul eventual prezent în soluție va fi recuperat cu magneziul. El poate fi determinat pe cale fotometrică (vezi capitolul 30 — Mangan).

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ DIN ROCI SILICATICE

DETERMINAREA CU 8-HIDROXICHINOLINĂ

Precipitarea magneziului sub forma complexului cu 8-hidroxichinolină poate sta la baza determinării titrimetrice a magneziului. Ca și la metoda gravimetrică, mai întîi trebuie eliminate aluminiul, ferul și alte elemente din grupa amoniului, iar manganul care nu se colectează în precipitatul de amoniac se va colecta cu magneziul sub forma complexului organic cu 8-hidroxichinolină. Acest precipitat se colectează, se dizolvă în acid clorhidric diluat și i se adaugă un exces, în cantitate dinainte cunoscută, de soluție standard de bromură de potasiu — bromat de potasiu, pentru a bromina reactivul organic. Se determină apoi excesul de agent de oxidare, adăugînd iodură de potasiu, și titrînd iodul eliberat cu soluție standard de tiosulfat de sodiu.

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ A CALCIULUI ȘI MAGNEZIULUI

Magneziul și calciul formează, amîndoi, complecși stabili cu EDTA la pH=10, în timp ce la pH=7,6 este stabil numai cel de calciu. De aceea, teoretic este posibil ca, alegînd un pH chiar peste 7,6 și un indicator adecvat să se titreze calciul în prezența magneziului, iar folosind un pH mai mare de 10 să se poată titra calciul împreună cu magneziul. În practică, însă, calciul se titrează, de regulă, la pH=12, sau chiar mai mare, cînd magneziul precipită ca hidroxid și atunci nu interferă. Determinarea titrimetrică constă, deci, din două titrări separate: o determinare a calciului, singur, și o determinare a calciului plus magneziu, conținutul de magneziu fiind calculat prin diferență. Multe alte metale prezente în soluție pot fi titrate la fel; unele dintre ele, de exemplu ferul, reacționează ireversibil cu indicatorii recomandați. Ferul, aluminiul și manganul pot fi complexați prin adăugare de trietanolomină, însă pre-

zența acestor elemente în cantități mai mari decît urme, chiar atunci cînd sînt mascate în felul acesta, pot duce la schimbarea culorii soluției indicator, făcînd dificilă detectarea punctului final. Chiar atunci cînd se titrează soluții pure de magneziu sau de calciu, punctul final este subiectiv, și pentru ca rezultatul să fie cît mai bun este necesar ca fiecare titrare să se facă în aceleași condiții de diluție, concentrație de indicator, iluminare și examinare.

Sînt propuși ca indicatori pentru determinarea titrimetrică a magneziului și calciului următoarele substanțe: negru eriocrom T (salochrome black T, C.I. 14 645) [1], negru albăstrui B de eriocrom (solochrome black 6B, C.I. 14 640) [2], calmagit [3], metalftaleină cu mascarea verdelui B de naftol [4] și acid 4-[bis(carboximetil)aminometil]-3-hidroxi-2-naftoic (DHNA) [5]. Cînd magneziul este prezent doar în cantități foarte mici (cum este, de exemplu, în multe calcare), atunci pentru titrarea calciului din soluție se poate folosi negru acid de alizarină S.N. (C.I. 21 726) [6] și albastru de metiltimol [7]. În cazul mai general, cînd calciul și magneziul sînt prezente în cantități importante, mai pot fi folosiți pentru titrarea calciului următorii indicatori: calceină [8], calcon (negru albăstrui de eriocrom R (C.I. 15 705 [9] sau HSN [10]. („Indicator Patton și Reeder").

În procedeul care se descrie mai jos, magneziul plus calciul sînt determinate de DHNA, după metoda descrisă de Clements et al. [5]. Calciul se determină prin titrarea unei alte alicote din aceeași soluție în care este dizolvată roca, cu EGTA, la pH=13, în prezența unui adaos de trietanolamină cu calceină ca indicator [11].

O altă modalitate de determinare titrimetrică atît a calciului cît și a magneziului este cea descrisă de Abdulah și Riley [12], în care aceste elemente sînt separate de altele prezente în roca silicatică și unul de altul prin eluare dintr-o coloană cu rășină schimbătoare de cationi. Și acest procedeu este descris în detaliu mai jos.

Reactivi: *Soluție de trietanolamină.* Volume egale de reactiv de trietanolamină și apă.

Soluție tampon cu pH=10. Se dizolvă 67,5 g clorură de amoniu în apă, se adaugă 570 ml soluție de amoniac (d=0,88) și se diluează la 1 l cu apă.

Reactiv DHNA (acid 1-dicarboximetilaminometil-2-hidroxi-3-naftoic). Se amestecă 0,05 material solid cu 10 g clorură de sodiu.

Soluție de CyDTA (acid diaminociclohexantetraacetic 0,01 M. Se dizolvă 3,3 g de reactiv solid în circa 200 ml apă cu puțin adaos de soluție de hidroxid de sodiu M, preparată cînd se folosește. Se adaugă acid acetic pentru a aduce pH-ul la valoarea 10 și se diluează la 1 l cu apă. Se etalonează prin titrare cu soluție standard de magneziu, așa cum se arată mai jos.

Soluției de etilenbis(oxietilennitrilo)tetraacetat (EGTA). Se dizolvă 3,81 g acid liber în 25 ml soluție 1M de hidroxid de sodiu și se diluează la 1 l cu apă. Se etalonează prin titrare

cu părți alicote de soluție standard de clorură de calciu, după procedeul care se prezintă mai jos.

Soluție de hidroxid de potasiu 1M. Se dizolvă 14 g de material solid în 250 ml de apă.

Reactiv de calceină. Se sfărîmă împreună 0,1 g de reactiv solid cu 10 g azotat de potasiu solid.

Soluție standard de magneziu. Se curăță o bandă de magneziu metalic și se dizolvă 0,603 g în circa 100 ml apă în care s-au adăugat, în prealabil, 10 ml de acid percloric concentrat.

Soluție standard de calciu 0,02 N. Se dizolvă 2,002 g de carbonat de calciu pur și uscat într-o cantitate cît se poate de mică de acid clorhidric foarte diluat, apoi se diluează pînă la 1 l cu apă. Această soluție conține 1,12 mg CaO/ml.

Mod de lucru pentru determinarea magneziului plus calciu. Se cîntărește 1 g de pulbere de rocă într-un vas de platină, se înmoaie cu apă, se adaugă 1 ml acid azotic concentrat, 5 ml acid percloric concentrat și 20 ml acid fluorhidric concentrat și se lasă vasul să stea peste noapte. Se încheie descompunerea materialului prin evaporare pînă la uscare. Se repetă această evaporare aproape pînă la uscare încă de două ori, adăugînd între timp mici cantități de acid percloric. La sfîrșit se adaugă 5 ml de acid percloric concentrat și 5 ml apă, apoi se încăzește pe o baie de apă pînă cînd se dizolvă tot materialul; se lasă să se răcească și se diluează la volum (semn) cu apă într-un balon de 200 ml.

Se transferă, prin pipetare, într-un vas de titrare, 10 ml din soluția în care s-a dizolvat roca, se adaugă 80 ml apă, 5 ml de soluție de trietanolamină, 10 ml din soluția tampon preparată și circa 30 mg reactiv indicator DHNA. Folosind un titrator fluorimetric, se titrează calciul total plus magneziul, cu soluție de CyDTA sub o iluminare filtrată ultravioletă, pînă la punctul final indicat de dispariția fluorescenței verde albăstrui (nota 1).

Modul de lucru pentru determinarea calciului. Se transferă, prin pipetare, 20 ml soluția în care s-a dizolvat roca (v. nota 3) într-un vas de titrare, se adaugă 4 ml soluție de trietanolamină (v. nota 4) și 2 ml soluție 1M de hidroxid de potasiu (v. nota 5). Se adaugă circa 30 mg reactiv de calceină (preparat așa cum s-a arătat la reactivi) și se titrează lent cu soluția de EGTA 0,02N pînă la dispariția fluorescenței verzi (v. nota 6).

Note

1. Punctul final precis este dificil de distins vizual în condiții obișnuite de iluminare, datorită unei ușoare fluorescențe reziduale, din care cauză este necesară folosirea unui titrator fluorimetric.

2. Bariul și stronțiul se titrează parțial în prezența calciului și magneziului, dar ele, ca atare, nu formează complecși fluorescenți cu DHNA.

3. Soluția nu trebuie să conțină o cantitate mai mare de 40 g magneziu total plus calciu, și nu mai mult de 50 mg fer plus aluminiu.

4. Această cantitate poate fi crescută pînă la 8 ml, dacă este necesar să se complexeze alte elemente (fer, aluminiu etc.) prezente în soluția ce conține proba.

5. Adică o zecime din volumul inițal al probei.

6. Cînd este prezent mult magneziu, există tendința ca rezultatele să fie ceva mai mari, posibil cu pînă la circa 5%. Cînd magneziul este prezent în cantități mari și se cer determinări mai exacte, atunci se va face o retitrare, așa cum au arătat Pribil și Vesely [11].

SEPARAREA ȘI DETERMINAREA CALCIULUI ȘI MAGNEZIULUI

În această metodă, descrisă de Abdullah și Riley [12], se folosește o rășină schimbătoare de cationi, pentru a separa ferul, aluminiul și alte elemente prin eluție cu EDTA (soluție) la *p*H-ul de 4,5. Calciul și magneziul nu sînt eluate cu EDTA, dar pot fi recuperate pe rînd, prin eluție cu soluție de clorură de amoniu. Pentru efectuarea analizei sînt necesare cîteva zile, dar aceasta nu implică multe operații, iar separațiile pot fi făcute în paralel cu finalizarea altor determinări.

Aparatură. O coloană schimbătoare de ioni, de 34 cm lungime și 0,8 mm diametru, umplută cu rășină schimbătoare de cationi (granulația 52—100 mesh), de exemplu Zeo-Carb 225. Se spală cu 250 ml acid clorhidric 2N și 50 ml apă. Se aduce la forma de amoniu, prin spălare cu 200 ml soluție 2N de clorură de amoniu. Înainte de întrebuințare se spală cu 50 ml de apă.

Reactivi: *Soluție EDTA (pentru eluție).* Pentru fiecare separare se prepară 250 ml soluție de EDTA(NH_4), prin titrarea a 0,55 g acid liber în 200—225 ml apă, cu apă amoniacală 1N, pînă la un *p*H=4,5 și se diluează pînă la 250 ml cu apă.

Soluții de clorură de amoniu. Se dizolvă 26,8 g, 53,5 g și 107 g clorură de amoniu, separat în cîte 1 l de apă, obținînd soluții cu concentrații de 0,5M, 1M și 2M respectiv.

Soluție EDTA standard. Se dizolvă în apă aproximativ 11 g sare disodică a EDTA, se adaugă circa 0,1 g clorhidrat de magneziu, se transferă într-un balon de 1 l și se diluează la semn cu apă. Se etalonează prin titrare comparativ cu soluții standard de calciu și magneziu.

Soluție de negru de eriocrom T. Se dizolvă 0,25 g de indicator în 50 ml de metanol. Această soluție nu este complet stabilă și trebuie aruncată după 7—10 zile.

Mod de lucru. Se prepară o soluție din proba de rocă în acid percloric, prin evaporarea a 0,5 g de material cu acid fluorhidric și acid percloric,

cum s-a arătat mai înainte. Se diluează soluția la 250 ml, cu apă, într-un balon cotat.

Se pipetează 50 ml din această soluție într-un pahar de laborator de 400 ml, se adaugă 150 ml apă și se transferă într-o coloană schimbătoare de ioni. Se lasă să percoleze într-un ritm de circa 40 ml/oră. Cînd toată soluția care conține roca a fost adăugată, se clătește coloana cu 200 ml apă, apoi se eluează ferul, aluminiul etc., cu aceeași viteză, cu 250 ml soluție de EDTA. Se clătește coloana cu 1 litru de apă astfel ca să se înlăture complet soluția de EDTA, după care se spală cu 200 ml soluție de clorură de amoniu 0,5 M. Se aruncă aceste lichide de spălare.

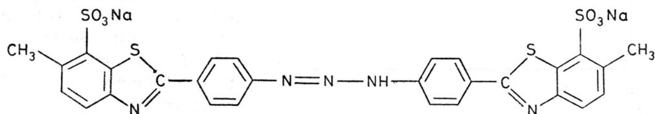
Se eluează magneziul cu 240 ml soluție de clorură de amoniu, colectînd eluatul într-un balon cotat de 250 ml, se testează dacă eluția magneziului a fost completă (nota 1), apoi se eluează calciul cu 240 ml soluție de clorură de amoniu 1M, se colectează din nou eluatul într-un balon cotat de 250 ml. Cînd se termină eluția, se trece o cantitate de 100 ml de soluție 2M de clorură de amoniu prin coloană, pentru a prepara rășina pentru următoarea analiză. Se diluează soluțiile de calciu și de magneziu la volum, cu apă, se agită bine și se transferă alicote de cîte 100 ml, separat, în flacoane conice. În fiecare se adaugă 10 ml de hidroxid de amoniu concentrat și 2—3 picături de soluție indicator negru T de eriocrom, apoi se titrează cu soluție standard de EDTA, pînă la punctul final verde-albăstrui.

Notă

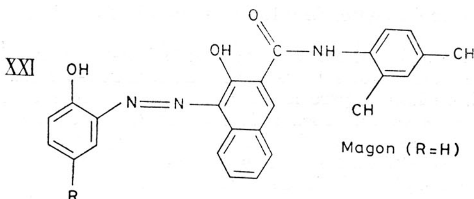
1. Se trece prin coloană o cantitate de încă 50 ml soluție 0,5 M de clorură de amoniu și se determină magneziul din eluat, adăugînd 10 ml hidroxid de amoniu și cîteva picături de soluție-indicator. În prezența unui conținut oarecare de magneziu, soluția care altfel este albastră, va căpăta o nuanță roză, și se va titra cu soluție standard de EDTA.

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ DIN ROCI SILICATICE

Foarte puțini reactivi fotometrici se pretează la o utilizare generală pentru determinarea magneziului din roci carbonatice sau silicatice, într-o anumită măsură din cauză că există puțini reactivi buni pentru determinarea acestuia și datorită faptului că interferența altor elemente este puternică. Se menționează doi reactivi care se utilizează pentru determinarea fotometrică a magneziului: *galben de titaniu* și *magon* — denumirea uzuală a reactivilor cu formulele structurale reprezentate în figurile XX și XXI.



XX Galben de titaniu



Cel mai bine cunoscute sînt utilizările galbenului de titaniu C.I. 19 540 (cunoscut și sub denumirile de galben 2GS, galben Clayton, galben tiazol, acridingelb 5G, azidingelb 5G și galben brilliant). Acest compus este un colorant de tiazol solubil în apă, care formează un lac de culoare roșietică cu hidroxidul de magneziu coloidal proaspăt format. Coloidul este împiedicat să precipite prin adăugarea altor coloizi, între care agar, amidon, gumă arabică și, mai recent, alcool polivinilic, polacrilat și glicerol. În soluție coloidală, lacul format între hidroxid de magneziu și galben de titan are maximul de lumină și absorbție la lungimea de undă de 530 nm; cînd se adaugă alcool polivinilic, atunci se folosește lungimea de undă de 540 nm pentru a preveni interferența complexului format cu această substanță, a cărui maxim de absorbție este de 490 nm.

Galbenul de titan se obține prin asocierea acidului dehidrotio-*p*-toluidin sulfonic cu sarea de diazoniu a acestuia; s-a constatat că există diferențe considerabile în ceea ce privește reactivitatea față de magneziu a acestuia în funcție de furnizor [13, 14]. Este bine cunoscută complexitatea acestui compus organic în care în unele dozări predomină săruri anorganice (în special clorură). King și Pruden [14] au sugerat să se fracționeze materialul solubil în acetonă pe o coloană Sephadex G-10 (un gel de dextran).

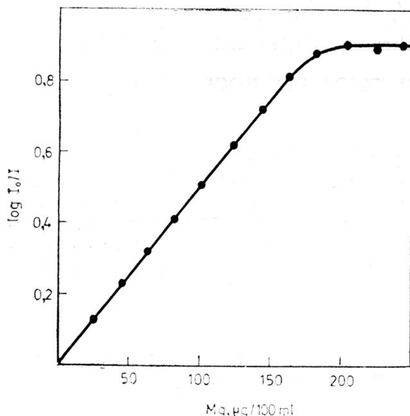


Fig. 62. Curba de etalonare pentru magneziu cu galben de titan.

Într-un articol mai recent [15] se propune o sinteză a galbenului de titan mult superioară sorturilor existente anterior în ceea ce privește reactivitatea față de magneziu. În fig. 62 este dat graficul de etalonare obținut cu acest material.

Între elementele care interferă la determinarea

magneziului face parte aluminiul și alte elemente din grupa amoniului, precum și calciul și fosforul. Interferențele pot fi împiedicate prin adăugarea unor agenți de mascare, însă s-a constatat că aceasta afectează stabilitatea lacului de magneziu, prejudiciind reproductibilitatea rezultatelor.

Densitatea optică a coloidului este de asemenea, afectată de concentrația de săruri de amoniu, astfel că orice schemă pentru îndepărtarea elementelor din grupa amoniu împreună cu calciu prin precipitare cu amoniac și oxalat de amoniu trebuie să includă și o etapă ulterioară în care sărurile de amoniu adăugate să fie îndepărtate sau distruse. Evans [16] a descris un procedeu de îndepărtare a elementelor din grupa amoniului, bazat pe precipitare cu succinat de sodiu la *p*H-ul 6. Cantitatea de succinat are un efect neînsemnat asupra determinării, însă face să crească întrucîtva valoarea reactivului martor. Calciul nu este îndepărtat prin acest procedeu; interferența acestuia se evită prin adăugare de zaharoză.

Magonul (R=H) și *sulfatul de magon* ($R=SO_3H$), cunoscut și cu denumirea de *albastru xilidil,* formează cu magneziul complecși solubili colorați în roz [17, 18].

Abey și Maxwel [19], care au utilizat acești reactivi, au eliminat în prealabil ferul și aluminiul prin precipitare cu amoniac, au evaporat o alicotă de filtrat de acizi (clorhidric și azotic), pentru a descompune sărurile de amoniu. Pentru a complexa aluminiul rezidual au adăugat trietanolamină; în soluție etalon de borax s-a dezvoltat culoarea roză.

Prezența calciului are un ușor efect asupra determinării magneziului. Pentru evitarea interferenței acestui element se adaugă un exces echivalent cu 40% CaO, pentru a se realiza un efect constant al calciului.

Reactivul Magon are culoare albastră și o apreciabilă absorbție la lungimea de undă care se folosește la măsurarea absorbției complexului de magneziu. De menționat că s-a constatat o anumită instabilitate a complexului de magneziu [17]. În procedeul recomandat se analizează două sau trei soluții standard, fiecare cu conținuturi diferite de probă dizolvată, iar rezultatele se calculează prin interpolare.

Se prezintă metoda descrisă de Evans [16], care implică descompunerea probei de analizat prin evaporare cu acid fluorhidric și acid percloric, precipitarea ferului, aluminiului și altor elemente, prin fierbere cu soluție de succinat de sodiu și determinarea fotometrică cu galben de titaniu.

Reactivi: *Succinat de sodiu.*

Soluție de succinat de sodiu pentru spălare. Se dizolvă 0,25 g succinat în 500 ml apă.

Soluție de hidroxid de sodiu 2M. Se dizolvă 8 g de reactiv în 100 ml apă.

Soluție de galben de titaniu de bază. Se dizolvă prin fierbere 50 mg alcool polivinilic în 50 ml apă, se adaugă 100 g galben de titan pur și se agită pentru a se dizolva.

Soluție de galben de titaniu pentru lucru. Se dizolvă prin fierbere 100 mg de alcool polivinilic în 50 ml apă, se adaugă 5 ml soluție de galben de titan de bază, 4 g zaharoză și 100 ml de glicerol. Se transferă într-un balon gradat de 200 ml și se diluează cu apă la volum.

Soluție etalon de magneziu de bază. Se dizolvă 0,151 g de magneziu curat și proaspăt (bandă) într-un amestec de 10 ml acid percloric cu 90 ml apă. Se transferă într-un balon cotat de 1 l și se diluează la semn cu apă. Această soluție conține 250 μg MgO/ml.

Soluție etalon de magneziu de lucru. Se diluează cu apă 10 ml de soluție de bază; se obține un volum de circa 450 ml. Se aduce *p*H-ul la 6, prin adăugarea de soluție de succinat de sodiu pentru spălare. Se transferă într-un balon cotat de 500 ml și se diluează la semn cu apă. Această soluție conține 5 μg MgO/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de pulbere de rocă silicatică într-o capsulă de platină, se înmoaie cu apă și se adaugă 5 ml acid percloric concentrat și 20 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o plită și se evaporă, la început pînă la fumegarea acidului percloric, apoi pînă la uscare. Se lasă să se răcească, se clătește capsula cu puțină apă, se adaugă 5 ml de acid percloric concentrat și se evaporă din nou pînă la uscare pe plită. Se repetă evaporarea cu acid percloric încă de două ori, iar în final se dizolvă reziduul în 5 ml acid percloric concentrat și circa 40 ml apă.

Majoritatea rocilor se dizolvă complet prin acest tratament. Dacă rămîne ceva reziduu, acesta poate conține sau poate fi contaminat de fluorură de magneziu, astfel că el trebuie colectat, spălat cu apă, calcinat într-un creuzet de silice și topit cu puțin pirosulfat. Se lasă apoi să se răcească, se extrage topitura cu apă conținînd cîteva picături de acid percloric și se adaugă la soluția de bază în care este dizolvată roca. Se transferă într-un balon cotat de 100 ml și se diluează la semn cu apă.

Se pipetează 10 ml din soluția de rocă într-un pahar de 15 ml, se adaugă 30 ml apă, se aduce *p*H-ul soluției la valoarea 2 prin adăugare, picătură cu picătură, de soluție 2M de hidroxid de sodiu (*p*H-ul se măsoară cu un *p*H-metru). Se adaugă 2 g succinat solid de sodiu și puțină hîrtie de filtru macerată, se fierbe soluția timp de cîteva minute, apoi se lasă precipitatul să se depună. Se filtrează soluția prin hîrtie de filtru cu porozitate fină într-un balon cotat de 200 ml și se spală reziduul cu soluție de succinat de sodiu pentru spălare. Se clătește reziduul și se pune înapoi în pahar, se adaugă peste el 1 ml acid percloric concentrat și se diluează cu apă pînă la volumul de circa 40 ml. Se potrivește apoi *p*H-ul la 2 și se reprecipită cu succinat de sodiu ca mai înainte. Se lasă precipitatul să se depună și se filtrează în balonul cotat de 200 ml în care s-a făcut filtrarea mai înainte. Se îndepărtează reziduul, se combină filtratele și apa rezultate de la spălare, diluîndu-le la volum cu apă.

Se pipetează o parte alicotă din soluție ce conține 10—50 μg oxid de magneziu într-un balon gradat de 50 ml (v. nota 1) și se diluează pînă la 30 ml cu apă. Apoi se adaugă cu pipeta 10 ml soluție de galben de titan pentru lucru, se agită prin scuturare, și se mai adaugă 5 ml din soluția de hidroxid de sodiu 2M. Se diluează la volum cu apă, se amestecă bine și se lasă să stea timp de 1 oră. Se măsoară densitatea optică a soluției în cuve de 2 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 540 nm.

Se prepară, de asemenea, o soluție reactivă martor, în același mod ca și soluția în care s-a dizolvat proba dar fără a dizolva în ea rocă. Dezvoltarea culorii și măsurarea densității optice a soluției care conține proba, a soluției reactive martor și a unui set de soluții standard se vor face de preferință concomitent.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 0—10 ml din soluția standard de magneziu (care conține 0—50 μg MgO) în baloane cotate de cîte 50 ml și se diluează, fiecare, la volumul de circa 30 ml. Se adaugă soluții de galben de titan și de hidroxid de sodiu, cum s-a arătat mai înainte, se diluează la volum cu apă și se măsoară densitățile optice la lungimea de undă de 540 nm. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de magneziu (v. fig. 63).

Note

1. Toate baloanele gradate folosite pentru determinare trebuie spălate cu acid clorhidric 6N, clătite cu apă și lăsate să se usuce înainte de folosire.

2. Acest procedeu se poate folosi pentru determinarea conținutului de magneziu al calcarelor și rocilor carbonatice, cu excepția celor care conțin magneziu ca constituent major (dolomit, magnezit, calcar magnezian, ankerit etc.). Descompunerea inițială cu acid clorhidric și acid percloric se înlocuiește printr-o dizolvare în acid percloric diluat.

DETERMINAREA CALCIULUI ȘI MAGNEZIULUI PRIN SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Metodele flamfotometrice nu au intrat în practica curentă a determinării magneziului, probabil pentru motivul că celelalte elemente ce intră în componența rocilor silicatice interferă puternic cu emisia magneziului. Între aceste elemente se numără, în primul rînd, aluminiul, siliciul, fosfatul și sulfatul; pentru acestea se poate reduce întrucîtva interferența, adăugînd un exces de calciu sau stronțiu ca agent de separare, ori lucrînd într-un mediu de acetonă apoasă [20].

O interferență asemănătoare, deși mult mai slabă, s-a constatat la determinarea calciului și magneziului prin spectroscopia de absorbție atomică, de către siliciu, aluminiu, fosfat și sulfat. Interferența fosfatului și sulfatului se reduce considerabil folosind o flacără cu temperatură ridicată (de ex. de aer-acetilenă) și dacă materialul de analizat se descompune cu un amestec de acizi percloric și fluorhidric, în loc de sulfuric și fluorhidric; procedînd astfel, efectul sulfului și fosfatului poate fi ignorat. Siliciul se îndepărtează și el în acest stadiu, astfel că singurul element care mai produce o interferență notabilă rămîne aluminiul.

S-a constatat că un adaos de calciu reduce efectul nedorit al aluminiului asupra absorbției magneziului, dar pentru a completa eliberarea magneziului este necesară o foarte mare cantitate de calciu, astfel că acesta din urmă nu mai poate fi determinat.

S-a recomandat să se folosescă în acest scop și lantaniul, așa cum se arată în procedeul pe care îl prezentăm.

Rubeska și Moldan [21] au obținut cele mai bune rezultate în determinarea magneziului adăugînd în soluție calciu și 8-hidroxichinolină dizolvată în metanol înainte de a fi pulverizată. 8-Hidroxiquinolina reduce (dar nu elimină complet) efectul de interferență al aluminiului, în timp ce metanolul mărește absorbția magneziului. Etaloanele care se folosesc pentru construirea curbelor de lucru trebuie să aibă aceleași concentrații de acid, calciu adăugat, 8-hidroxichinolină și, îndeosebi, de metanol. S-a constatat că oxidul de aluminiu formează un compus mixt cu calciul și magneziul, compus care nu se disociază la flacără aer acetilenică. Această interferență a aluminiului poate fi evitată folosind o flacără cu temperatură mai ridicată, de exemplu cu un arzător cu oxid de azot [22].

O metodă interesantă pentru determinarea calciului și magneziului prin spectroscopie de absorbție atomică a fost descrisă de Govindaraju [23]. Proba de rocă a fost topită cu un amestec de borați de litiu și stronțiu, iar produsul topirii a fost dizolvat în acid citric diluat. În aceste condiții, interferența din partea acizilor organici care se folosesc curent pentru determinare este evitată, iar interferența din partea altor elemente majore prezente în silicați este redusă foarte mult.

În procedeul pe care îl prezentăm, bazat pe descrierea lui Esson [24], se folosește un amestec de acid percloric și acid fluorhidric pentru descompunerea probei silicatice, iar ca agent de separare se adaugă soluție de clorură de lantan.

Reactivi: *Soluție de clorură de lantan.* Se dizolvă 58,6 oxid de lantan prin încălzire cu 1 l acid clorhidric 1,2 N. Se păstrează într-un flacon de polietilenă.

Soluție standard de magneziu de bază. Se dizolvă 0,151 g de magneziu pur și proaspăt (bandă) în acid percloric, se transferă într-un balon gradat de 1 l și se diluează la volum cu apă. Această soluție conține 250 μg MgO/ml.

Soluție standard de magneziu pentru lucru. Se pipetează 10 ml din soluția de bază într-un balon gradat de 250 ml și se diluează la semn cu apă. Această soluție conține 10 μg MgO/ml.

Soluție standard de calciu, de bază. Se dizolvă 0,446 g carbonat de calciu pur în acid percloric diluat, se trece într-un balon gradat de 1 l și se diluează la semn cu apă. Această soluție conține 250 μg CaO/ml.

Soluție standard de calciu pentru lucru. Se pipetează 10 ml din soluția de bază într-un balon de 250 ml și se diluează la volum cu apă. Această soluție conține 10 μg CaO/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,1 g de material silicatic măcinat fin într-un creuzet mic de platină, se umezește cu apă, se adaugă 5 ml de acid fluorhidric concentrat și 4 ml de acid percloric concentrat. Se pune creuzetul pe o plită și se descompune materialul prin evaporare repetată cu acid percloric, așa cum s-a arătat mai înainte la determinarea fotometrică a magneziului. Se diluează soluția de rocă conținînd 1 ml acid percloric concentrat într-un balon de 100 ml aducîndu-se la semn cu apă.

Se pipetează un volum de 1 pînă la 10 ml (funcție de conținutul de calciu și magneziu) din soluția conținînd roca într-un balon gradat de 100 ml, curat, se adaugă 20 ml soluție de lantan, se diluează la volum cu apă și se amestecă bine. Acționînd instrumentul în concordanță cu indicațiile date de furnizor, se pulverizează soluția în flacără de aer-acetilenă a unui spectrometru de absorbție atomică echipat, succesiv, cu o lampă de calciu și o lampă de magneziu. Se pulverizează, de asemenea, o soluție reactivă martor, preparată în mod similar, dar fără a conține pulbere de rocă silicatică.

Etalonarea. Se prepară un set de soluții standard conținînd 0—200 μg CaO și 0—200 μg MgO, fiecare cu cîte 20 ml soluție de lantan, în baloane separate de 100 ml. Se pulverizează, la rînd, în flacăra aer-acetilenică a spectrofotometrului, ca și soluțiile de rocă și martor, și se construiește diagrama raportată la concentrațiile de calciu și de magneziu. Curbele de etalonare pot fi ușor convexe față de axa concentrației.

DETERMINAREA MAGNEZIULUI DIN ROCI CARBONATICE

Magneziul poate fi determinat din majoritatea probelor de roci carbonatice prin metode foarte asemănătoare cu cele folosite la determinări din roci silicatice. La determinarea din roci carbonatice, însă, rareori este necesar să se adauge acid fluorhidric, pentru că mineralele silicatice

complexe prezente în aceste roci pot fi transformate, de regulă, în silicați de calciu solubili în acizi obişnuiți, prin calcinarea materialului de analizat la circa 1 000°, înainte de a fi tratate cu acid. Rocile carbonatitice, care conțin o gamă largă de minerale accesorii, necesită o tratare suplimentară, în general topirea reziduului insolubil în acid. Compoziția fondantului necesar depinde de compoziția mineralogică a reziduului.

Metoda gravimetrică cu pirofosfat și metoda titrimetrică cu EDTA nu sînt cele mai indicate pentru determinarea conținuturilor mici de magneziu care există în multe roci carbonatice; în schimb se pot aplica cu ușurință metodele fotometrică și a absorbției atomice. Interferențele care s-au semnalat la determinarea magneziului prin aceste două metode nu par să aibă efecte importante asupra determinării lui. Acestea se pretează și la determinarea magneziului din calcare, cu excepția celor care au conținuturi mari; pentru acestea din urmă alternativa este determinarea titrimetrică cu EDTA, preferabilă oricum determinării gravimetrice (cum este aceea a pirofosfatului de magneziu).

Albastrul de metil timol și alți indicatori care se folosesc de obicei pentru titrarea cu EDTA a calciului plus magneziu nu au un punct final suficient de distinct pentru determinarea magneziului singur cînd acesta se află în cantități mari; se preferă în acest caz ca indicatori negrul eriocrom T (solochrome black T, C.I. 14 645), negrul albăstrui B de eriocrom (solochrome black 6 B, C.I. 14 640). De notat însă că aceștia sînt deosebit de sensibili la prezența fierului și manganului (chiar cînd se adaugă trietanolamină), făcînd dificilă, dacă nu imposibilă, detectarea punctului final. Atît fierul cît și manganul pot fi eliminate din soluție printr-o extracție cu cloroform a complecșilor metalici cu dietilditiocarbamat. Aluminiul nu este extras prin aceasta, dar poate fi complexat cu trietanolamină.

Dacă nu se adaugă o considerabilă cantitate de clorură de amoniu, atunci o parte din magneziu poate să precipite ca hidroxid dacă *p*H-ul soluției este reglat înainte de titrare cu EDTA. Această precipitare poate fi evitată adăugînd cea mai mare parte a EDTA necesar pentru titrare înainte de ajustarea *p*H-ului. Pentru aceasta se poate adăuga o soluție de EDTA mai concentrată decît cea indicată pentru titrare.

În aceste condiții calciul care este, eventual, prezent în soluția în care este dizolvată proba va fi titrat și el. Prin urmare, este necesară o titrare separată cu EDTA la un *p*H mai mic decît pentru roci silicatice, iar ca indicator se va folosi calceină. Acest procedeu cu titrare dublă este adecvat pentru dolomite, ankerite și calcare magneziene, dar nu se pretează pentru determinarea cantităților mici de calciu prezente în magnezite. Pentru determinarea calciului din aceste roci se recomandă o metodă de absorbție atomică.

Metoda care se prezintă aici dă rezultate bune pentru magnezite complet solubile în acid clorhidric. Rocile care conțin silicați rezistenți la acizi trebuie calcinate puternic înainte de tratare. Dacă după descompunere cu acid rămîne puțin reziduu, acesta poate fi descompus prin topire cu puțin carbonat anhidru de sodiu, prin procedeul uzual.

Reactivi: *Cloroform.*

Soluție de dietilditiocarbamat. Se dizolvă 2 g de sare de sodiu în 20 ml apă, înainte de folosire.

Clorură de amoniu.

Soluție de trietanolamină. Se diluează 10 ml de reactiv cu 40 ml apă.

Soluție indicator negru T de eriocrom. Se dizolvă 0,5 g reactiv în 100 ml metanol. Se prepară pentru împrospătare la intervale de 7—10 zile.

Soluție standard 0,2 M de EDTA și *soluție standard 0,05 M de EDTA.* Se prepară prin dizolvarea a 37,2 g și 9,3 g respectiv, de sare disodică dihidratată în 500 ml apă și se etalonează prin titrare în comparație cu soluția pură de magneziu.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,25 g pulbere de rocă magnezitică într-un pahar înalt sau de formă conică și se adaugă 50 ml apă. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se adaugă 5 ml de acid clorhidric concentrat, prin prelingere puțin cîte puțin pe peretele paharului. După ce s-au adăugat tot acidul și efervescența a încetat, practic, se pune paharul pe o baie de abur și se încălzește timp de 1 oră sau pînă cînd proba s-a dizolvat complet. Dacă rămîne ceva reziduu, acesta se colectează pe o bucată de hîrtie de filtru, se spală cu apă și se dă la o parte (vezi mai înainte cazul în care rămîne nedizolvată o cantitate mai mare decît urme). Se combină filtratul cu lichidul de spălare într-un balon gradat de 250 ml, se diluează la semn și se agită bine.

Se pipetează 100 ml din această soluție într-o pîlnie de separare de 250 ml și se adaugă apă amoniacală, picătură cu picătură, pînă cînd prima apariție a unui precipitat din grupa amoniului nu se redizolvă prin agitare (scuturare). Atunci se limpezește acest precipitat cu o picătură de acid clorhidric concentrat și se adaugă 1 ml în exces. Se adaugă 20 ml cloroform și 5 ml soluție de dietilditiocarbamat, se astupă pîlnia și se agită prin scuturare cîteva secunde înainte de descărcarea presiunii. Se continuă agitarea timp de circa 1 minut apoi se lasă să se depună în strate și se scurge stratul organic. Se adaugă 20 ml de cloroform și încă 5 ml soluție de dietilditiocarbamat și se repetă extracția, înlăturînd din nou stratul organic. Se repetă extracția cu volume mai mici de cloroform pînă cînd extractul este complet incolor.

Se dau la o parte extractele organice și se transferă soluția apoasă într-un vas conic. Se clătește pîlnia de separare cu apă și se adaugă această apă în vasul conic.

În soluția apoasă rămîne, de regulă, o mică cantitate de cloroform, care se elimină prin încălzirea soluției pînă aproape de fierbere. Se lasă să se răcească, se adaugă 5 ml de soluție 0,2 M de EDTA, 2 g de clorură de amoniu, 5 ml soluție de trietanolamină și 20 ml de hidroxid de sodiu concentrat. Se adaugă cîteva picături de soluție indicator negru eriocrom T și se titrează cu soluție standard 0,05 M de EDTA cînd culoarea virează de la roșu la albastru curat.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BIEDERMANN, W. and SCHWARZENBACH G., *Chimia* (1948) **2**, 56.
2. SCHNEIDER F. and EMMERICH A., *Zucker Beih.* (1951) **1**, 53.
3. LINDSTROM F. and DIEHL H., *Analyt. Chem.* (1960) **32**, 1 123.
4. TUCKER B. M., *J. Austr. Inst. Agri. Sci.* (1955) **21**, 100.
5. CLEMENTS R. L., READ J. I. and SERGEANT G. A., *Analyst* (1971) **96**, 656
6. BELCHER R., CLOSE R. A. and WEST T. S., *Talanta* (1958) **1**, 238.
7. KORBL J. and PRIBIL R., *Chem. and Ind.* (1957) p. 233.
8. DIEHL H. and ELLINGBOE J., *Analyt. Chem.* (1956) **28**, 882.
9. HILDEBRAND G. P. and REILLEY C. N., *Analyt. Chem.* (1957) **29**, 258.
10. PATTON J. and REEDER W., *Analyt, Chem.* (1956) **28**, 1026.
11. PRIBIL R. and VESELY V., *Chemist-Analyst* (1966), **55**, 82.
12. ABDULLAH M. I. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1965) **33**, 391.
13. MIKKELSEN D. S. and TOTH S. J., *J. Amer. Soc. Agron.* (1947) **39**, 165.
14. KING H. G. C. and PRUDEN G., *Analyst* (1967) **92**, 83.
15. KING H. G. C., PRUDEN G. and JANES N. F., *Analyst* (1967) **92**, 695.
16. EVANS W. H., *Analyst* (1968) **93**, 306.
17. MANN C. K. and YOE J. H. *Analyt. Chem.* (1956) **28**, 202.
18. MANN C. K. and YOE J. H., *Anal. Chim. Acta* (1957) **16**, 155.
19. ABBEY S. and MAXWELL J. A., *Anal. Chim. Acta* (1962) **27**, 233.
20. DINNIN J. I., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 424-D, p. 391, 1961.
21. RUBESKA I. and MOLDAN B., *Acta Chim., Hung.* (1964) **44**, 367.
22. WALSH J. N. and HOWIE R. A., *Inst. Min. Metall.. Trans. B* (1967) **76**, 119.
23. GOVINDARAJU K., *Appl. Spectrosc.* (1970) **24**, 81.
24. ESSON J., Unicam Instruments, Atomic Absorption Methods No. Ca-3 and Mg-4.

30. MANGAN

OCURENȚĂ

În rocile silicatice de origine magmatică, manganul este prezent în starea bivalentă, asociat, în cea mai mare parte, cu minerale feromagneziene și accesorii. În procesul de alterare, oxidarea progresivă conduce la formarea mineralelor conținînd mangan tri- și tetravalent.

Cele mai mari conținuturi de mangan s-au determinat din rocile care cristalizează în primele stadii ale diferențierii magmelor, în special în peridotite, bazalte și gabrouri (tabelul 26); rocile granitice conțin foarte puțin mangan.

Tabelul 26. **Conținuturi de mangan în unele roci silicatice***

Tipul de rocă	Conținut, MnO, %
Granit și granofir	0,05
Felsit, riolit și obsidian	0,05
Tonalit și granodiorit	0,07
Diorit	0,12
Andezit și trachiandezit	0,15
Gabbro, bazalt și dolerit	0,17
Picrit	0,17

* După analize publicate de roci magmatice din Marea Britanie.

Între razele ionice ale magneziului (R=66 pm), ferului (R=74 pm) și manganului (R=80 pm) există diferențe suficient de mari pentru a explica modul în care aceste trei elemente intră în rețelele ionice ale silicaților: manganul se concentrează, comparativ cu celelalte două elemente, în cristalatele mai tîrzii. Astfel, pe măsură ce concentrațiile de fer și mangan descresc în procesul diferențierii magmatice, raportul Mn : Fe crește, de fapt. Argilele și rocile marnoase conțin cantități de mangan similare cu cele din roci argiloase, în timp ce gresiile și sedimentele reziduale au conținuturi foarte mici. Rocile carbonatice au conținuturi de mangan

foarte diferite: creta și alte roci calcaroase sînt foarte sărace în mangan, în timp ce carbonatitele ankeritice au conținuturi ridicate în acest element. O caracteristică, neobișnuită a geochimiei manganului este ocurența unor depuneri de mangan (IV) în anumite sedimente din grupa oxidatelor, ceea ce atrage după sine concentrarea unui număr de elemente rare.

Principala resursă naturală de mangan o constituie mineralul pirolusit—MnO_2, urmat de hausmanit—Mn_3O_4, braunit—Mn_2O_3, psilomelan și wad, apoi carbonatul de mangan—$MnCO_3$ (rhodocrosit) și silicatul acestuia — $MnSiO_3$ (rhodonit).

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Deși există mai multe metode volumetrice pentru determinarea manganului din minereuri, acestea nu sînt recomandate pentru analiza rocilor silicatice. Spectrofotometria poate fi și ea utilizată pentru determinarea acestui element, însă cea mai modernă și mai eficientă metodă se dovedește a fi spectroscopia de absorbție atomică.

Cea mai frecvent utilizată metodă spectrofotometrică este cea bazată pe oxidarea manganului (*II*) la permanganat, fie cu periodat de potasiu, fie cu persulfat de amoniu în prezența ionilor de argint drept catalizator. Încercările de a folosi oxid de argint (II) în acest scop nu au dat rezultate, conținuturile determinate în acest fel fiind inferioare celor reale pentru mai multe probe etalon; se pare că după distrugerea excesului de oxid de argint (II) are loc o anumită reducere a permanganatului. S-a sugerat ca în această metodă să se folosească perxenat de sodiu pentru oxidarea manganului la permanganat [2], dar ținînd seamă de costul ridicat al acestui reactiv, pare puțin probabil că el va fi utilizat pe scară largă în analiza rocilor silicatice.

Oxidarea cu periodat de potasiu se produce destul de repede în soluție de acid azotic sau de acid sulfuric încălzite la (sau aproape de) punctul de fierbere și, dacă manganul este prezent în cantități mai mari decît urme, oxidarea are loc în timp ce circa 1 oră. După opinia lui Nydahl [3], în aceste condiții oxidarea este incompletă dacă manganul este prezent doar ca urme; din acest motiv el preferă să folosească persulfat de amoniu, care determină o oxidare mult mai rapidă și se desfășoară ușor în soluție acidă (nitric-fosforic) în care se introduce o cantitate de argint ca ion catalitic.

Așa cum Nydahl a obținut oxidarea completă a manganului cu persuflat, nu cu iodat, tot așa Langmyhr [4] a obținut oxidarea completă a acestuia numai cu periodat; acesta a constatat că ambii reactivi conduc la oxidare completă, dar oxidarea a fost stînjenită atunci cînd soluțiile de persulfat au fost încălzite la fierbere.

Soluțiile de permanganat răspund legii Beer-Lambert (fig. 63) și variațiile neînsemnate ale concentrației de reactiv nu influențează valorile densității soluției. Spectrul de absorbție are o serie de maxime cuprinse în intervalul de la 500 la 575 nm (fig. 64); pentru determinare se recomandă lungimea de undă de 525 nm.

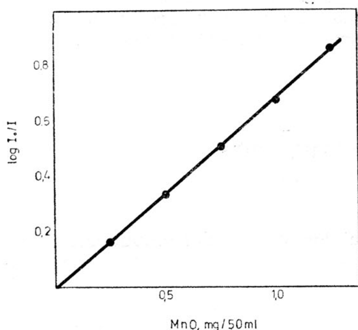


Fig. 63. Curba de etalonare a manganului sub formă de permanganat (cuve de 1 cm; lungime de undă 525 nm).

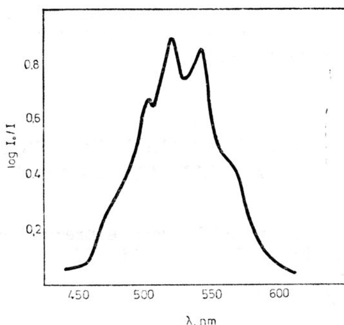


Fig. 64. Spectrul de absorbție al unei soluții de permanganat.

La determinarea manganului, culoarea galbenă a ionului feric se schimbă dacă se adaugă acid fosforic, însă prin aceasta se pot crea dificultăți dacă proba supusă analizei conține mult titaniu, care poate să precipite ca fosfat. Pentru a preîntîmpina precipitarea acestuia se poate crește concentrația de acid sulfuric. Dintre elementele care rămîn în soluția în care s-a dizolvat roca numai cromul are o absorbție apreciabilă la 525 nm. Interferența cromului poate fi prevenită făcînd măsurătoarea fotometrică la lungimea de undă de 575 nm [5]; de notat, însă, că la această lungime de undă curba de absorbție are o cădere bruscă, astfel că fixarea lungimii de undă și înregistrarea trebuie făcute cu multă acuratețe. Întrucît soluțiile de cromat nu sînt reduse de azotatul de sodiu, interferența cromului poate fi evitată prin măsurare cu un reactiv martor, obținut adăugînd puțin azotat de sodiu la o alicotă separată din soluție de permanganat.

Toate soluțiile de permanganat se diluează la volum cu acid azotic foarte diluat, care, în prealabil a fost fiert cu periodat de potasiu sau persuflat de amoniu și lăsate apoi să se răcească. Dacă nu se face așa, și se folosește apă distilată, este de așteptat să se producă o anumită decolorare a permanganatului. Se va evita folosirea de apă din vasele de polietilenă în care se pun lichidele de spălare, acestea putînd să fie, de asemenea, o cauză a decolorării [6]. De obicei pentru determinarea fotometrică a manganului se folosesc soluții de acid sulfuric sau acid percloric,

care se obțin prin evaporarea materialului de analizat cu acid fluorhidric și unul dintre acizii sulfuric sau percloric, așa cum se arată în capitolul 3. Eventualele minerale accesorii care rămîn după acest atac inițial pot conține o mare proporție din manganul total prezent în proba care se analizează, astfel că trebuie să se recupereze manganul și din această fracție reziduală. La multe roci, descompunerea completă se realizează prin evaporarea porției de material luat în analiză pînă la uscare cu acid fluorhidric și acid sulfuric, iar reziduul uscat care rezultă se topește cu puțin pirosulfat de potasiu.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A MANGANULUI CA PERMANGANAT

În metodele care se prezintă mai jos, pentru descompunerea materialului se folosesc acid sulfuric și acid fluorhidric, iar după descompunerea mineralelor accesorii care eventual rămîn, soluția în care s-a dizolvat toată proba se diluează la volum pentru determinarea manganului. Aceeași soluție se poate folosi pentru determinarea ferului total, titaniului și fosforului, dacă este necesar.

OXIDAREA CU PERIODAT

Reactivi: *Periodat de potasiu.*

Azotit de potasiu.

Soluție de acid azotic. Se fierbe 1 l de acid azotic 0,2 N cu 0,1 g periodat de potasiu, se lasă să se răcească într-un vas de sticlă pentru spălare.

Soluție standard de mangan de bază. Se cîntărește o cantitate de 0,155 g de mangan pur într-un pahar mic de laborator, se dizolvă în 50 ml, acid sulfuric 0,5 N. Se transferă într-un balon gradat de 1 l și se diluează la volum cu apă. Această soluție conține 200 μg MnO/ml.

Soluție standard de mangan pentru lucru. Se transferă 25 ml din soluția de bază într-un balon gradat de 100 ml și se diluează la volum cu apă. Această soluție conține 50 μg MnO/ml și va fi folosită pentru etalonarea cuvelor de 1 cm ale spectrofotometrului. Dacă se preconizează folosirea cuvelor de 4 cm, atunci soluția pentru lucru se poate prepara prin diluarea a 5 ml din soluția de bază pînă la 100 ml, obținînd o concentrație de 10 μg MnO/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g (vezi nota 1) de pulbere de rocă într-un creuzet sau într-o capsulă de platină, se umezește cu puțină apă și se adaugă 1 ml de acid azotic concentrat, 5 ml acid sulfuric 20 N și 10 ml acid fluorhidric. Se pune capsula pe o plită și se evaporă

acidul sulfuric. Se lasă capsula să se răcească se clătește cu cîțiva ml de apă, se adaugă 5 ml acid fluorhidric concentrat și se evaporă din nou, de această dată pînă la uscare completă. Se lasă capsula să se răcească. Se adaugă o mică cantitate de pirosulfat de potasiu la reziduu și se topește încet pînă se obține o topitură fluidă. Se lasă să se răcească, se adaugă puțină apă în capsulă și se încălzește pentru ca topitura să se desprindă de capsulă. Se clătește și se trece conținutul capsulei într-un pahar de 100 ml, se adaugă 5 ml de acid azotic concentrat, 2,5 ml acid fosforic siropos și 0,2 g periodat de potasiu, apoi se diluează pînă la volumul de circa 45 ml. Se adaugă cîteva granule de alumină topită (sau un dispozitiv care previne stropirea accidentală, cum este tubul fierbător Gernez), se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se fierbe lent pînă cînd se formează culoarea purpurie de permanganat. Dacă culoarea nu se dezvoltă după fierbere timp de circa 30 min, se mai adaugă 0,2 g periodat de potasiu și se continuă fierberea încă 30 min.

Se lasă soluția să se răcească, se transferă într-un balon gradat de 50 ml și se diluează la volum cu acid azotic diluat fiert în prealabil cu puțin periodat de potasiu.

Se umplu două cuve ale fotometrului cu soluție colorată în care este dizolvată proba și numai în una dintre ele se adaugă un mic cristal de azotit (nitrit) de sodiu. Se amestecă ușor cu o baghetă subțire de sticlă pentru ca permanganatul că se descompună complet. Se măsoară densitatea optică a soluției colorate în comparație cu soluția în care s-a adăugat azotit de sodiu, cu spectrometrul fixat la lungimea de undă de 525 nm. Se determină conținutul de mangan al rocii analizate, prin raportare la curba de etalonare sau folosind un factor de etalonare (v. nota 2).

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 5 pînă la 25 ml din soluția standard de mangan ce conține 0,25—1,25 mg MnO (v. nota 3) în pahare separate de 100 ml, se diluează fiecare alicotă pînă la circa 40 ml, se adaugă acid azotic concentrat, acid fosforic siropos și periodat de potasiu și se continuă așa cum se arată mai sus pentru soluția în care este dizolvată proba. Se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții și se trec aceste valori pe grafic față de concentrațiile de mangan.

O densitate optică de 1000 corespunde unei concentrații de circa 1,48 mg MnO/ml, cînd se măsoară în celule de 1 cm și la circa 0,27 mg MnO/50 ml cînd măsurarea se face în celule de 4 cm.

Note

1. Această cantitate de material (probă) se recomandă pentru roci acide, cum sînt granitele, riolitele și alte roci sărace în mangan. Pentru roci bazice și intermediare este adecvată o cantitate de probă de 0,1 g.

2. Dacă densitatea optică măsurată a soluției care conține proba dizolvată depășește intervalul corespunzător cuvei de 1 cm a curbei de etalonare, atunci se transferă 5 ml de soluție de permanganat într-un pahar de 100 ml, se adaugă cantități suplimentare de acid azotic concentrat, acid fosforic siropos și periodat de potasiu, se diluează la circa 45 ml și se repetă oxidarea, așa cum s-a arătat.

3. Aceste alicote sînt sugerate pentru calibrarea cuvelor de 1 cm ale fotometrului. Cînd se utilizează cuve de 4 cm, se folosește o soluție de lucru standard mai diluată, iar alicotele respective vor conține 50—250 μg MnO/ml.

OXIDAREA CU PERSULFAT DE AMONIU

Ca și în metoda descrisă mai sus, cu persulfat de amoniu se poate determina manganul din soluția preparată pentru determinarea ferului total, titaniului și fosforului.

De notat că manganul se poate determina dintr-o porție de probă separată, mai mică în greutate, destinată exclusiv determinării acestuia. La determinare, se adaugă, mai întîi, sulfat mercuric pentru a complexa ionii de clor care, eventual, se găsesc în soluție; această operație poate fi omisă în cazul rocilor silicatice care conțin doar urme de clor.

Reactivi: *Soluție reactivă acidă.* Se dizolvă 36,5 g sulfat mercuric într-un amestec de 200 ml acid azotic concentrat cu 100 ml de apă. Se adaugă 100 ml acid fosforic siropos și 0,017 g azotat de argint. Cînd se răcește se aduce cu apă la volumul de 500 ml.

Soluție reactivă de acid diluat. Se adaugă 0,5 g persulfat de amoniu la soluția reactivă acidă și se diluează cu apă pînă la 1 l. Se fierbe această soluție timp de 5 minute, se lasă să se răcească și se păstrează într-o sticlă de tipul celor folosite pentru apă de spălare.

Persulfat de amoniu. Acest reactiv trebuie folosit numai în stare proaspătă și de calitate bună.

Mod de lucru. Se descompune o porție de 0,5 g din proba de rocă măcinată fin, prin evaporare cu acizi (azotic, fluorhidric și sulfuric), iar reziduul se topește cu persulfat de potasiu, așa cum s-a arătat mai înainte. Se extrage topitura cu apă, se diluează la volum într-un balon gradat și se transferă într-un pahar de 100 ml o alicotă care conține cel mult 1,25 mg MnO. Se diluează la circa 40 ml cu apă. Se adaugă 3 ml de soluție reactivă acidă și circa 0,5 g sulfat de amoniu. Folosind cîteva granule de alumină sau un alt antispumant, se aduce soluția la fierbere și se fierbe rapid timp de 2 minute, dar nu mai mult. Se răcește repede soluția și se diluează la volum într-un balon gradat de 50 ml cu soluție reactivă acidă diluată.

Se prepară și o soluție reactivă martor, diluînd o altă parte alicotă de soluție de rocă împreună cu 3 ml de soluție reactivă acidă prin aducere la volum într-un alt balon gradat de 50 ml.

Se umple o cuvă a spectrofotometrului cu soluția colorată de permanganat, și se măsoară densitatea optică comparativ cu a soluției reactive martor dintr-o altă cuvă.

Se prepară de asemenea, soluții de etalonare, în același mod, dar folosind soluția reactivă și persulfat de amoniu ca oxidant.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU FORMALDOXIMĂ

Manganul (II) reacționează cu formaldoximă în soluție alcalină, dînd un complex roșu-oranj care poate fi folosit pentru măsurarea fotometrică. Sensibilitatea determinării este de circa 5 ori mai mare decît atunci cînd se folosește culoarea roșu-purpurie a permanganatului. În această determinare, interferența cea mai deranjată pare să fie din partea ionului de fer (III), care formează un complex intens colorat cu reactivul. Această interferență poate fi contractată prin adaosuri de acid ascorbic, clorhidrat de hidroxilamină și EDTA [7].

Mod de lucru. Se descompune o cantitate de 0,5 g de pulbere de rocă prin evaporare cu acid fluorhidric și acid percloric, prin procedeul cunoscut, și se diluează soluția de perclorați metalici la 500 ml cu apă. Se transferă cu pipeta o alicotă de 20 ml de soluție într-un balon gradat de 50 ml și se adaugă succesiv 3 ml soluție de acid ascorbic 0,4 M, 3 ml soluție de formaldoximă 0,4 M și 4 ml dintr-o soluție tampon conținînd 70 g clorură de amoniu și 600 ml amoniac (d=0,88) la 1 litru. Se lasă în repaus 2 minute.

Se adaugă 3 ml soluție 0,1 M de EDTA și 4 ml soluție 2,2 M de clorhidrat de hidroxilamină. Se diluează la volum cu apă, se astupă balonul cu un dop și se agită bine. Se lasă să stea 5—10 minute, apoi se măsoară densitatea optică în cuve de 1 cm, la lungimea de undă de 490 nm, comparativ cu a apei. Se prepară, de asemenea o soluție reactivă martor și o serie de soluții de etalonare conținînd pînă la 0,5 mg MnO în 50 ml.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ DIN ROCI CARBONATICE

Majoritatea rocilor carbonatice se pot descompune prin încălzirea materialului în stare de pulbere cu acid azotic diluat. Pentru determinarea fotometrică se preia o alicotă adecvată de soluție prin unul dintre procedeele arătate mai înainte pentru roci silicatice.

Cînd metoda fotometrică se aplică la roci carbonatitice fracția minerală carbonatică se descompune odată cu unele dintre mineralele accesorii (de exemplu sulfuric), rămînînd majoritatea mineralelor oxidice și silicatice, care pot conține o proporție importantă din conținutul total de mangan al probei analizate. Aceste minerale (oxizi și silicați) se pot descompune prin topire cu porții de probă cu peroxid, într-un creuzet de zirconiu. După extracția cu apă, de regulă materialul este complet solubil

în acid sulfuric. După diluare la volum se poate prelua din această soluție o alicotă convenabilă pentru determinarea manganului efectuînd o oxidare cu periodat de potasiu.

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Așa cum s-a arătat mai înainte, determinarea manganului din roci silicatice sau din alte roci se combină, aproape invariabil, cu determinarea altor elemente componente, în special aluminiu fer, titaniu, calciu și magneziu. S-au propus diverse metode generale, implicînd descompunerea cu acid fluorhidric, cu sau fără alți acizi (sulfuric, azotic sau percloric). În prezent se folosesc, în general, vase sub presiune. Se recomandă adăugarea de acid boric, acesta avînd rolul de a complexa unele dintre elementele prezente (de exemplu siliciu) și de a dizolva fluorurile precipitate. Se adaugă, de asemenea, o sare a unui metal alcalin (de regulă potasiu sau cesiu) ca agent tampon pentru ionizare, dacă prin această metodă urmează să se determine potasiul, iar determinarea se încheie prin măsurarea absorbției atomice într-o flacără de oxid azotic-acetilenă, cu spectrofotometrul fixat la o lungime de undă adecvată (279,5 în cazul manganului).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. GUPPY E. M., *Chemical Analyses of Igneous Rocks, Metamorphic Rocks and Minerals,* Geol. Surv. Gt. Brit. H.M.S.O., 1931 and 1956.
2. BANE R. W., *Analyst* (1965) **90**, 756.
3. NYDAHL F., *Anal. Chim. Acta* (1949) **3**, 144.
4. LANGMYHR F. J. and GRAFF P. R., *Norges Geol. Undersokelse* No. 230, 1965, p. 17.
5. SANDELL E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals,* Interscience, 1950, 2nd ed., p. 433.
6. RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1958) **19**, 421.
7. ABDULLAH M. I., *Anal. Chim. Acta* (1968) **40**, 526.
8. DIPPEL W. A. and BRICKER C. E., *Analyt. Chem.* (1955) **27**, 1484.
9. ROY N., *Analyt. Chem.* (1956) **28**, 34.
10. ALLAN J. E., *Spectrochim. Acta* (1959) (10), 800.
11. TRENT D. and SLAVIN W., *Atomic Absorption Newsletter* (Perkin-Elmer Corp). No. 19. March 1964.

31. MERCUR

OCURENȚĂ

Despre distribuția mercurului în roci silicatice și în alte tipuri de roci există puține informații. Stock și Cucuel [1] au raportat conținuturi de la 0,6 la 0,1 ppm în unele roci magmatice, iar abundența medie din roci eruptive a fost estimată de Winchester [2] la 0,06 ppm. Valori ceva mai mari au fost raportate de Morris et al. pentru două dintre probele analizate (G=1 și W=1), însă s-ar putea ca la determinarea acestora să se fi produs o contaminare. Într-o lucrare mai recentă, efectuată de Ehmann și Lovering [4] sînt indicate abundențe mai ridicate în roci acide decît în roci ultrabazice și bazice. Valorile de 0,004—0,04 ppm Hg, determinate într-o serie de roci standard din S.U.A., sugerează că multe dintre conținuturile determinate anterior sînt prea mari. Rocile din zone cu mineralizații pot conține mari concentrații de mercur. Kaspar și Kral [5], de exemplu, raportează 1—3 ppm Hg în zona Munților Presor din Slovacia de vest, în unele roci de aici fiind determinate conținuturi și mai mari.

DETERMINAREA MERCURULUI DIN ROCI SILICATICE

Metodele obișnuite de analiză a rocilor — spectroscopia optică și spectrofotometria — nu sînt suficient de sensibile pentru determinarea mercurului din roci silicatice. Se poate aplica pentru determinarea acestui element analiza prin activarea neutronilor [4, 5] luînd însă măsuri de prevenire sau limitare a pierderii de mercur prin vaporizare în timpul desfășurării analizei. Pentru analiza rocilor din zăcăminte cu concentrații mari de mercur, Popea și Jemăneanu [6] au propus o metodă bazată pe extracție cu ditizonă într-o soluție de tetraclorură de carbon: se încălzesc 1—5 g din probă care se analizează, în reflux cu acid sulfuric și acid azotic, apoi se extrage ditizonatul de mercur la un *p*H de 4—5 dintr-o

soluție de acid acetic conținînd EDTA și tiocianat de potasiu. Prin această metodă se pot determina conținuturi de 2—20 μg Mg.

Pyrih și Bisque [7] au descris o metodă în care extracția cu ditizonă este combinată cu spectroscopia de absorbție atomică directă, folosind extract organic; limitele de detecție menționate de ei sînt de 0,05 ppm din probe de roci obișnuite.

DETERMINAREA MERCURULUI PRIN ABSORBȚIA VAPORILOR

Această metodă de determinare a mercurului, cunoscută și sub denumirile de „absorbție atomică fără flacără" și „absorbție de vapori la rece" a fost folosită inițial [8, 9] pentru a determina mercurul din roci care conțin acest element în proporții de pînă la circa 0,05 ppm. Ulterior ea s-a extins [10, 11] pentru determinări din roci care conțin numai cîteva ppb (1 din 10^9). Interferențele pe care le produc dioxidul de sulf și compușii organici, care absorb la linia de rezonanță a mercurului de 253,7 nm, pot fi prevenite folosind un spectrofotometru cu două fascicule și măsurînd diferența de absorbție dintre vaporii din proba de rocă ce se analizează și aceeași vapori din care mercurul a fost extras.

Există și alte metode de determinare a mercului. Astfel Aston și Riley [12] au propus un procedeu care implică un stadiu de purificare, după captarea mercurului degajat din probă într-un captator de temperatură joasă (de exemplu cu azot lichid), iar Warren et al. [13] recomandă să se folosească ca agent captator aurul, care extrage mercurul sub forma de amalgam. Metoda care se prezintă aici se bazează pe cele descrise de Head și Nicholson [14] și de Omang și Paus [11].

Pentru a avea siguranță că tot mercurul din proba de rocă se va elibera, este necesar să se recurgă la un procedeu de descompunere cu acid clorhidric. Pentru aceasta se folosește un vas de PTFE, în care se adaugă și acid azotic, pentru a menține condițiile de oxidare, deoarece mercurul se pierde cu ușurință din soluții reduse. Pentru a complexa ionul de fluor se folosește acid boric, iar pentru a asigura menținerea mediului oxidant la momentul potrivit se folosește clorură stanoasă.

Soluția se aerează pentru a antrena mercurul eliberat, care este colectat pe sîrmă de aur. După ce colectarea este terminată, se topește într-un cuptor, pentru ca mercurul să se elibereze, apoi se trece la absorbția de vapori, care se măsoară la 253,7 nm, cu ajutorul unui spectrofotometru cu absorbție atomică etalonat, prevăzut cu o cuvă pentru gaz cu geam de cuarț și cu înregistrator cu peniță.

Aparat. Pentru descompunerea probei se folosește o bombă căptușită cu PTFE cu capacitatea de circa 110 ml. Aparatul pentru determinare este reprezentat schematic în fig. 65. Acesta constă din: un barbo-

tor *A* (în care se introduce proba), conectat cu un tub de uscare cu perclorat de mangan *B*, un colector din sîrmă de aur *C*, cuptorul *D* și cu o celulă pentru gaz cu geam de cuarț (dreapta figurii). Sistemul de circulare a gazului incorporează un captator de mercur *F*, sub forma unei bo-

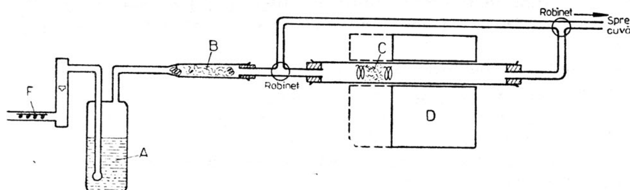


Fig. 65. Aparat pentru determinarea mercurului prin metoda absorbției vaporilor.

bine din sîrmă de argint, un debitmetru și un sistem de conducte de ocolire a cuptorului. Cuptorul, descris de Nicholson și Smith [15], constă dintr-un tub de cuarț în care se află o bobină de sîrmă de aur; temperatura cuptorului este de 850°. Celula de gaz este montată într-un spectrofotometru de absorbție atomică etalonat.

Colectorul din sîrmă de aur constă din circa 10 g sîrmă de aur cu diametrul de 0,5 mm; din această sîrmă se înfășoară două spirale, între care se pun bucăți de sîrmă de aur de 2 mm în tubul de cuarț.

Reactivi: *Acid boric, soluție apoasă saturată.*

Soluție de clorură stanoasă. Se dizolvă 50 g clorură în 250 ml acid sulfuric 4 N.

Soluție etalon de mercur de bază. Se dizolvă 0,0540 g oxid de mercur (HgO) în 250 ml acid sulfuric 4 N. Această soluție conține 200 μg Hg/ml.

Soluție etalon de mercur de lucru. Se diluează 10 ml din soluția de bază pînă la volumul de 500 ml, cu acid sulfuric N. Această soluție conține 4 μg Hg/ml. Dacă este necesar, soluția se diluează în continuare cu acid sulfuric 1 N pentru a se ajunge la 0,2 μg Hg/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,2 g pulbere de rocă într-un vas (bombă) de descompunere căptușit cu PTFE, se umezește cu apă, se adaugă 5 ml acid fluorhidric concentrat și 0,5 ml acid azotic concentrat. Se astupă ermetic vasul, se introduce într-un cuptor electric și se încălzește la temperatura de 120° timp de 10 min. Se lasă să se răcească la temperatura camerei, se deschide bomba, se adaugă 50 ml acid boric saturat și se încălzește pentru a se dizolva orice precipitat de fluorură.

Se asamblează aparatul, așa cum se arată în schema din fig. 65, cu un barbotor de 250 ml în care s-a pus o cantitate de 50 ml apă. Se reglează la 2,5 l/min debitul de aer care trece prin aparat și se încălzește cuptorul la temperatura de 850°. Se introduce în cuptor tubul de

cuarț cu colectorul din sîrmă de aur, se lasă 2—3 minute, apoi se deviază curentul de aer trecîndu-l peste colector. Mercurul absorbit va fi antrenat și va fi înregistrat pe înregistratorul spectrofotometrului. Se repetă această operație de două-trei ori, pînă cînd aparatul nu mai indică nici o modificare. Apoi se împinge tubul de silice astfel ca colectorul de sîrmă de aur să iasă în afara zonei de încălzire a cuptorului și se lasă să se răcească.

Se deviază curentul de aer prin conducta de ocolire a cuptorului.

Se înlocuiește barbotorul care conține apă cu un alt barbotor cu soluție conținînd proba dizolvată și în care s-au adăugat 2 ml acid sulfuric 20 N și 2 ml soluție de clorură stanoasă. În același timp se dirijează, din nou, curentul de aer peste colectorul de aer și prin cuptor, așteptînd să colecteze mercurul degajat pe sîrma de aur.

După 2 minute se deviază încă odată curentul de aer prin conductorul care ocolește cuptorul și se împinge tubul de silice astfel încît colectorul să ajungă din nou în zona fierbinte a cuptorului unde se ține 1 minut. Apoi din nou se deviază curentul de aer și se trece peste colector pentru a antrena mercurul degajat spre celula de gaz și spre înregistratorul de absorbție a mercurului.

Pentru etalonare se folosesc alicote de soluție de cea mai mică concentrație din soluția etalon de lucru, conținînd pînă la 10 ng Hg. Curba de etalonare este liniară cel puțin pînă la acest conținut, căruia îi corespunde o densitate optică de circa 0,215 pentru o celulă de gaz de 150 nm.

Note

1. Bobina de argint trebuie să elimine micile cantități de mercur care se găsesc, de regulă, în aerul introdus.

2. Pentru aer, debitmetrul, care poate fi de tipul rotametrului, trebuie reglat pentru debite între 0,5 și 2,5 l/min.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. STOCK A. and CUCUEL F., *Naturwiss.* (1934) **22**, 319.
2. WINCHESTER J. W., *Progr. Inorg. Chem.* (1960) **2**, 1.
3. MORRIS D. F. C. and KILLICK R. A., *Talanta* (1964) **11**, 781.
4. EHMANN W. D. and LOVERING J. F., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1967) **31**, 357.
5. KASPAR J. and KRAL R., *Sbornik Vysoke Skoly Clem.-Technol. v Praze, Oddil Fak.. Anorg. a Org. Techol.* (1958) 281-288.
6. POPEA F. and JEMĂNEANU M., *Acad. R.P.R., Stud. Cercet. Chim.* (1960) 8, 607.

7. PYRIH R. Z. and BISQUE R. E., *Econ. Geol.* (1969) **64**, 825.
8. VAUGHN W. W. and McCARTHY J. M., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 501-D (1964) p. 123.
9. JAMES C. H. and WEBB J. S., *Bull. Inst. Min. Metall.* (1964) **691**, 633.
10. HATCH W. R. and OTT W. L., *Analyt. Chem.* (1968) **40**, 2085.
11. OMANG S. H. and PAUS P. E., *Anal. Chim. Acta* (1971) **56**, 393.
12. ASTON S. R. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1972) **59**, 349.
13. WARREN H. V., DELAVAULT R. E. and BARAKSO J., *Econ. Geol.* (1966) **61**, 1010.
14. HEAD P. C. and NICHOLSON R. A., *Analyst* (1973) **98**, 53.
15. NICHOLSON R. A. and SMITH J. D., *Lab. Practice* (1972) **21**, 638.

32. METALE ALCALINE

OCURENȚĂ

O descriere detaliată a ocurenței, geochimiei și distribuției acestor metale în silicați și în alte roci a fost făcută de Heier și Adams [1], care au sintetizat și analizat datele existente pînă în anul publicării articolului lor pentru toate cele 5 elemente.

Litiu. Majoritatea rocilor silicatice conțin 20—40 ppm litiu. Se pot cita însă multe exemple de roci conținînd cantități mai mari, cum este cazul unor eșantioane prelevate din masivul granitic din Munții Mourne [2], în care au fost determinate conținuturi de 0,023—0,014% Li_2O. Taylor [3] consideră că o concentrație mai mare de 100 ppm este un indiciu al unei diferențieri avansate și că în acest caz roca este produsul ultimului stadiu al acestei diferențieri. În forma sa extremă, diferențierea fracționată este reflectată de pegmatite în care sînt cristalizate minerale de litiu, cum sînt lepidolitul, spodumenul, zinwalditul, petalitul și alte minerale cu ocurență mai puțin frecventă.

Sodiu și Potasiu. Rocile și mineralele silicatice conțin sodiu și potasiu în cantități variind de la mai puțin de 100 ppm în unele roci ultrabazice (cum sînt dunitul și peridotitul) pînă la 10% K_2O sau 15% Na_2O în minerale feldspatice. Roci care conțin cantități mari de potasiu sau sodiu sînt rare; majoritatea specimenelor de roci silicatice conțin ambele elemente în cantități aproape egale: 1—6% Na_2O și 0,5—6% K_2O. Ambele elemente sînt constituenți majori ai multor minerale principale ale rocilor, în special ale celor din grupa feldspaților, și sînt decelate întotdeauna atunci cînd se efectuează analiza completă a unei roci silicatice sau a unui mineral silicatic.

Rubidiu. Marea asemănare a rubidiului cu potasiul, în ceea ce privește comportarea chimică, raza ionică, electronegativitatea și potențialul de ionizare, determină o foarte strînsă asociere a acestor două metale și un raport K:Rb destul de constant, de circa 230:1 [4].

Rocile bazice și ultrabazice sărace în potasiu conțin puțin rubidiu, de obicei pînă la 30 ppm, în timp ce rocile granitice și alte roci bogate în potasiu pot conține 100—200 ppm rubidiu. Diferența mică a dimensiunii ionului conduce la o ușoară îmbogățire în rubidiu în rocile for-

mate în ultimele stadii comparativ cu potasiul; de exemplu granitele formate în stadiul tîrziu al diferențierii pot conține rubidiu în cantități de cîteva sute ppm, raporturile între potasiu și rubidiu fiind chiar sub 150:1. O diferențiere magmatică extremă poate duce la formarea de pegmatite în care acest raport poate să fie chiar mai mic, însă, spre deosebire de cesiu, rubidiul nu formează minerale separate. Se și cunosc roci cu raporturi potasiu-rubidiu foarte mari, pînă la 400:1; o explicație asupra acestei anomalii aparente a fost dată de Taylor [3].

Cesiu. Majoritatea rocilor silicatice conțin numai cîteva ppm de cesiu. Dimensiunea mare a ionului acestui element limitează posibilitatea ca el să substituie alte elemente în structurile silicaților (se cunosc totuși cazuri în care el substituie potasiul). De aceea cesiul tinde să se concentreze în stadiile tîrzii ale diferențierii magmatice, în special în granitele din stadiile tîrzii, în care cantitățile de cesiu pot fi de 100—300 ppm și în pegmatite granitice în care cristalizează chiar un silicat de cesiu și aluminiu cu 30—40% Cs_2O numit *pollucit.*

METODE DE DETERMINARE A METALELOR ALCALINE DIN ROCI ȘI MINERALE SILICATICE

METODE GRAVIMETRICE

Aceste metode se folosesc de mult timp pentru determinarea celor 5 metale alcaline. Ele reclamă o separare foarte riguroasă a totalului elementelor alcaline de siliciu, aluminiu, calciu și alte elemente prezente.

Cel mai frecvent procedeu utilizat în acest scop, elaborat inițial de Lawrence Smith [5], constă în descompunerea probei de rocă prin calcinare cu clorură de amoniu și carbonat de calciu. Metalele alcaline erau recuperate prin solubilizare cu apă și apoi separate de mica cantitate de calciu care rămînea în soluție. Sulfații se converteau în cloruri, iar sărurile de amoniu introduse erau eliminate prin volatilizare. Unii autori [6] consideră că sînt necesare măsuri de precauție speciale pentru a se asigura recuperarea completă a litiului împreună cu celelalte metale alcaline. Reziduul de cloruri obținut după eliminarea sărurilor de amoniu se calcina și se cîntărea înainte de separarea individuală a metalelor alcaline.

Un alt procedeu pentru descompunerea probei de rocă silicatică și recuperarea metalelor alcaline sub formă de cloruri se bazează pe evaporarea probei cu acid fluorhidric și precipitarea ferului, aluminiului, calciului și a altor elemente cu amoniac și carbonat de amoniu. Metoda derivă din lucrări efectuate de Berzelius [7]. În acest procedeu, separarea litiului se bazează pe solubilitatea clorurii de litiu în solvenți organici:

izobutanol, pentanol, piridină sau amestecuri de eter și etanol. Adeseori determinarea se încheia prin convertirea clorurii de litiu în sulfat înainte de cîntărire. Acest procedeu gravimetric de determinare a litiului nu este suficient de sensibil pentru majoritatea rocilor silicatice, astfel că litiul putea fi determinat numai din probe bogate în acest element.

Sodiul și potasiul erau determinate urmînd schema precipitării potasiului cu acid cloroplatinic, acid percloric sau cobaltnitrit de sodiu. Sărurile insolubile de potasiu se colectau și se cîntăreau direct, sau prin procedee indirecte. Sodiul se determina, de regulă, prin diferență, însă unii analiști preferau să-l precipite sub formă de triacetat de uraniu și zinc sau alte minerale bivalente. Pentru toate aceste procedee de precipitare erau necesare corecții pentru solubilitatea sărurilor de potasiu sau sodiu.

Rubidiul și cesiul, chiar cînd erau prezente în cantități de luat în considerație, rareori se supuneau la încercări de a se separa de potasiu sau unul de celălalt, și chiar atunci cînd se făceau astfel de separări, rezultatele nu erau întotdeauna de încredere.

FLAMFOTOMETRIA

În prezent toate metodele gravimetrice de determinare a celor cinci metale alcaline sînt depășite, ca urmare a dezvoltării unor metode fizice noi, între care flamfotometria și spectroscopia de absorbție atomică. Aceste două metode au o importanță deosebită pentru grupa metalelor alcaline.

Flamfotometria se bazează pe măsurarea luminii emise de o flacără în care se pulverizează continuu soluție în care este dizolvată proba de analizat. Spectrele de emisie ale metalelor alcaline sînt toate foarte simple, constînd dintr-o linie proeminentă sau un dublet numite *linie (linii) de rezonanță,* corespunzînd tranziției dintre starea de excitare cea mai slabă și starea fundamentală (normală) împreună cu liniile cele mai slabe raportate la alte tranziții (tabelul 27).

Tabelul 27. **Spectrele flăcării de emisie ale metalelor alcaline**

Linia de rezonanță (s), nm			Alte linii utile, nm		
Litiu	670,8		323,3	610,4	819
Sodiu	589,0	589,6	330,2	818	
Potasiu	766,5	769,9	404,4		
Rubidiu	780,0	794,8	402,2	421,6	
Cesiu	752,1	894,4	455,5		

Litiul și sodiul se ionizează puțin în flacăra care se utilizează curent, spre deosebire de celelalte metale alcaline, al căror grad de ionizare crește în ordinea K, Rb, Cs. Ultimul element (cesiul) trece în stare ionizată în în mare parte. Aceasta explică sensibilitatea redusă a metodei în deter-

minarea cesiului și, în general, descreșterea sensibilității de la sodiu la cesiu (tabelul 28).

Tabelul 28. **Limitele de detecție ale metalelor alcaline**

Elementul	Lungimea de undă, nm	Limita detecției, ppm
Li	670,8	0,0001
Na	589,0	0,0001
K	766,5	0,001
Rb	730,0	0,05
Cs	852,1	1,9

Unele dintre valorile citate ale sensibilității flamfotometrice la determinarea metalelor alcaline pot induce în eroare, pentru că sensibilitatea depinde nu numai de emisia de flacără ca atare în condițiile date ale performanței flăcării, ci și de prezența sau absența altor elemente, de acidul și de concentrația de anioni în soluție, precum și de caracteristica de frecvență a fotoelementului la o anumită lungime de undă. Cifrele date sînt preluate dintr-un manual întocmit de furnizor [8], astfel că ele pot să fie folosite ca un ghid general al sensibilității care se poate obține folosind un bun instrument.

O cale de a mări sensibilitatea față de un anumit element într-o soluție dată este aceea de a introduce în flacără un alt element, ușor ionizabil, de exemplu un alt metal alcalin. Prin aceasta scade domeniul de ionizare a elementului care trebuie să fie determinat și crește proporția de atomi disponibili pentru tranziție, ceea ce dă naștere la linii de rezonanță. La o concentrație ridicată de elemente alcaline are loc o anumită pierdere de emisie prin autoabsorbție. Acest efect, care a fost constatat în special la litiu și sodiu [9], poate să fie diminuat dacă se folosește o soluție cu un grad mai mare de diluție. Curbe de etalonare sub formă de drepte se obțin numai la concentrații reduse de alcali, însă aceste abateri de liniaritate nu creează dificultăți prea mari. Concentrația peste care curbele de etalonare au formă de dreaptă descrește în ordinea Li, Na, K, Rb, Cs.

Pentru a obține cele mai bune rezultate prin flamfotometrie este necesar să se standardizeze condițiile în care se lucrează cu instrumentele (presiunea gazului, presiunea aerului, rația combustibil/aer), reglajele instrumentelor (lățimea fantei, puterea de rezoluție) și condițiile de preparare a soluției-probă (concentrația în acid și sare). Efectul altor elemente asupra flăcării de emisie a alcaliilor poate fi diminuat prin introducerea în soluția-probă a unei substanțe care atenuează radiația (limitatori de radiație), de exemplu a sulfatului de amoniu [10]. Încă nu a fost pusă la punct o metodă de precizie pentru determinarea cantităților mici ale unui metal alcalin în prezența unui foarte mare exces de alt metal din această grupă. În natură, însă, foarte multe roci silicatice conțin cantități de sodiu și potasiu în cantități aproape egale, astfel că se pot obține rezultate aproape identice și acceptabile pentru cele două elemente printr-o metodă destul de simplă.

Efectele de interferență care apar la determinarea flamfotometrică a metalelor alcaline sînt sintetizate în tabelul 29. Pentru o documentare

Tabelul 29. **Efectele interferenței în determinarea metalelor alcaline**

Interferența	Cauza	Remedii
Emisie continuă sau de fond	Emisia spectrală a solvenților alcaliilor și altor elemente	1. Se face o corecție de fond 2. Se folosește un instrument de înregistrare cu reglare automată a lungimii de undă
Interferență de radiație	Creșterea sau descreșterea conținutului de alcalii sau alte elemente prezente în flacără	1. Folosirea unor soluții etalon conținînd aceste elemente străine 2. Folosirea unei „radiații tampon" 3. Se separă mai întîi metalele alcaline, pe rînd
Interferență de spectru	Apropierea strînsă a altor linii spectrale	1. Se folosește un instrument de înregistrare cu reglare automată a lungimii de undă 2. Se separă elementele străine care produc interferență
Necesitatea utilizării unei soluții sau a unei flăcări cu alte caracteristici	Variații ale tensiunii superficiale, viscozității, concentrației de acid sau de sare, or de presiune a aerului sau combustibilului	Etalonarea condițiilor de preparare a soluției și de măsurare a emisiei de flacără

mai amănunțită a acestor interferențe se pot consulta lucrări și articole mai recente privitoare la flamfotometrie și la metale alcaline, indicate în bibliografia de la finele acestui capitol [9, 11, 12].

SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Așa cum s-a arătat mai înainte și cum rezultă din tabelul 12, metodele emisiei de flacără sînt supuse la unele interferențe, directe sau indirecte, de care trebuie să se țină cont pentru ca rezultatele să fie mai precise. Unele dintre erori pot să fie evitate folosind metoda spectroscopiei de absorbție atomică, cu toate că și în acest caz rămîn, totuși, efecte de interferență datorită faptului că se folosesc atomizoare pentru pulverizarea soluției în flacără.

Pentru metalele alcaline, lămpile catodice tubulare care se utilizează de obicei în această metodă sînt înlocuite cu lămpi cu descărcare în gaze care sînt surse de emisie stabile lineare. Ca și în cazul spectrofotometriei, sensibilitatea cea mai mare se obține cînd se folosesc linii de rezonanță. Lungimile de undă utilizate pentru determinarea fiecărui metal alcalin sînt date în tabelul 30, în care sînt arătate și „cele mai mici concentrații detectabile" după Billings și Adams [13], care au folosit un spectrometru modulat cu emisie dublă. Aceste concentrații-limită diferă

de la un instrument la altul și depind de construcția arzătorului și înălțimea lui, de natura gazului folosit pentru producerea flăcării, de raportul gaz/aer și de alți factori.

În afară de articolul publicat de Billings și Adams [13], determinarea sodiului și potasiului prin spectroscopia de absorbție atomică este descris în mai multe altele. În articolele publicate ulterior în reviste de specialitate sînt descrise, de asemenea, determinarea litiului din roci silicatice [14] și a rubidiului din roci și minerale [15]. Ca și în metodele flamfotometrice, înainte de determinarea rubidiului este necesar să se adauge potasiu. Vosters și Deutsch [15] recomandă să se adauge lantaniu ca soluție tampon și să se înregistreze din oficiu conținuturi de 0,5 și 3 ppm rubidiu, fără să se mai recurgă la separarea chimică.

Tabelul 30. **Lungimea de undă utilizată pentru determinarea prin metoda absorbției atomice a metalelor alcaline**

Elementul	Lungimea de undă, nm	Concentrația detectabilă [12], ppm
Li	670,8	
Na	589,0	0,01
	330,2	10
K	766,5	0,01
	405,4	50
Rb	730,0	0,1
Cs	852,1*	

* Se obține cu Unicam SP 90 B.

Soluțiile preparate pentru determinarea flamfotometrică a metalelor alcaline pot să fie folosite, de regulă, și pentru determinarea acestora prin spectroscopia de absorbție atomică.

SEPARAREA CROMATOGRAFICĂ A METALELOR ALCALINE

Un procedeu care dă bune rezultate la separarea amestecurilor de metale alcaline este cromatografia prin schimb de ioni. Pentru această separare se pot folosi rășini, de exemplu de tip Dowex 50 [16] sau Amberlit 120 [17], cu ajutorul cărora toate cele cinci elemente formează ioni pozitivi bine marcați în soluție.

De notat că prin acest procedeu se realizează o bună separare a sodiului de potasiu [18], precum și a rubidiului de cesiu [19]. Totuși niciunul dintre aceste procedee nu este ideal pentru separarea curentă și determinarea tuturor celor cinci metale alcaline.

O variantă a acestei metode constă în folosirea fosfomolibdatului de amoniu ca schimbător anorganic de ioni. Ionii de amoniu din complex pot să fie înlocuiți de metale alcaline. Această substanță se amestecă cu azbest și se introduce într-o coloană scurtă. Procedeul dă rezultate foarte bune la determinarea rubidiului și cesiului [20—22].

În paragrafele care urmează se dau detalii pentru determinarea fiecărui metal alcalin în parte. Primul procedeu descris privește determinarea sodiului și potasiului; el implică descompunerea cu acid fluorhidric și acid percloric și folosirea unei „radiații tampon“. Acest procedeu este simplu și dă rezultate bune pentru rocile în care cele două elemente se găsesc în cantități medii. Pentru determinarea sodiului și potasiului

din roci care conțin aceste două elemente în cantități mici, precum și pentru determinarea litiului, rubidiului și cesiului se prezintă alte procedee.

DETERMINAREA SODIULUI ȘI POTASIULUI DIN ROCI SILICATICE

Metoda care se descrie aici se bazează pe lucrări efectuate de autorul acestei cărți și de Eardley și Reed [12]. Roca folosită în analiză se descompune prin evaporare cu acid fluorhidric, acid azotic și acid sulfuric, deoarece s-a constatat că acidul clorhidric și acidul percloric au efect depresant asupra emisiei de flacără a alcalinelor. În majoritatea cazurilor mica cantitate de reziduu care rămîne după această tratare poate să fie ignorată, însă pentru determinări de precizie, reziduul trebuie colectat și analizat separat (v. nota 1). Pentru a elimina interferența spectrului provenit de la calciu se adaugă soluție de sulfat de aluminiu, iar drept soluție tampon împotriva ionizării se folosește soluție de sulfat de cesiu. Procedeul a fost conceput pentru a fi aplicat în cazul folosirii unui spectrofotometru tip Unicam SP 900, dar el poate fi adaptat cu ușurință și în cazul instrumentelor care folosesc arzătoare cu flacără de temperatură joasă (de exemplu flacăra unei butelii cu propan).

Reactivi: *Sulfat de sodiu* (anhidru)

Sulfat de potasiu

Soluție de sulfat de aluminiu. Pentru obținerea acestei soluții se curăță aluminiul pur, destinat pentru analiză, prin spălare cu acid clorhidric diluat, apă, etanol și eter. Se cîntărește o cantitate de 1,06 g de metal într-un pahar de laborator de 400 ml, se adaugă 20 ml de apă, 10 ml de acid sulfuric concentrat și 20 ml de acid azotic concentrat.

La început, se așteaptă un timp în care reacția se produce la rece, apoi se ridică treptat temperatura pînă cînd descompunerea este completă. Se ridică în continuare temperatura, pentru a se elimina acidul azotic și oxizii azotului, apoi pentru a fumega acidul sulfuric. Se lasă să se răcească, se dizolvă topitura în apă și se diluează pînă la 1 litru cu apă. Această soluție conține 2 000 ppm Al_2O_3.

Soluție de sulfat de cesiu. Se dizolvă 0,205 g de sulfat de cesiu pur (Cs_2SO_4) în 500 ml apă.

Mod de lucru. Se cîntărește circa 0,1 g din roca silicatică fin pulverizată într-o capsulă de platină (v. nota 1), se umezește cu puțină apă; se adaugă 10 ml de acid azotic concentrat, 5 ml de acid sulfuric concentrat și 10 ml de acid fluorhidric. Se pune capsula pe o plită rece și se ridică

temperatura treptat, pînă cînd acidul sulfuric începe să fumege. Se ia capsula de pe fierbător, se răcește, se clătesc pereții capsulei cu puțină apă și se mai adaugă 5 ml de acid fluorhidric. Se pune, din nou, capsula pe fierbătorul care între timp a fost lăsat să se răcească puțin, apoi se ridică, din nou, temperatura încet, însă de această dată se lasă pînă cînd conținutul din capsulă fumegă bine. Din nou se lasă să se răcească și se clătește cu apă, după care se pune capsula pe fierbător și se evaporă de această dată pînă cînd nu se mai degajă vapori de acid sulfuric și se obține un reziduu uscat.

Peste reziduul răcit se adaugă 1 ml de acid azotic concentrat, apoi 25—30 ml de apă.

Se încălzește capsula pentru ca reziduul să se desprindă de ea și conținutul se transferă într-un pahar de laborator de 400 ml. Se digeră prin evaporare pînă cînd tot materialul solubil a trecut în soluție și se colectează tot reziduul fin pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală cu puțină apă. Se recuperează reziduul de pe hîrtia de filtru (v. nota 2, de la finele capitolului), se diluează filtratul și se spală cu apă aducîndu-l la volum într-un balon gradat.

Se transferă, cu pipeta, 25 ml din această soluție într-un balon gradat, se adaugă 5 ml de soluție de sulfat de cesiu și 5 ml de soluție de sulfat de aluminiu, apoi se diluează pînă la semn cu apă, amestecînd bine (v. nota 3). Se prepară, de asemenea o soluție reactivă martor în același fel ca și soluția probă, folosind aceleași cantități de reactivi, dar omițînd dizolvarea materialului de rocă.

Se potrivește linia de referință a spectrofotometrului cu flacără pentru a se pulveriza apa, iar sensibilitatea la deflecția maximă de 10 ppm, pentru a pulveriza soluția standard de 10 ppm, cu reglajul lungimii de undă fixat la 589 nm pentru sodiu sau 766,5 nm pentru potasiu. Ajustarea sensibilității va afecta poziția liniei de referință, ceea ce poate face necesar controlul acestei poziții de 2 sau 3 ori. După ce se termină această reglare, se pulverizează soluția martor și soluția-probă, notînd emisia de flacără înregistrată pentru ambele lungimi de undă, din care se calculează conținutul de alcali din probă cu ajutorul curbelor de etalonare.

În cazul în care spectrofotometrul este echipat cu un motor pentru reglarea lungimii de undă și cu un înregistrator, răspunsul flăcării pentru fiecare element poate să fie obținut prin analiza spectrului. Trebuie examinate, de asemenea, soluția reactivă martor și întregul set de soluții standard. Pentru sodiu se analizează spectrul între circa 560 nm și 620 nm iar pentru potasiu de la 730 nm la 820 nm.

La mulți silicați, soluția de rocă preparată în modul prezentat mai înainte poate să fie utilizată pentru determinarea conținutului de litiu din rocă. Pentru aceasta se folosește direct soluția de probă conținută în balonul gradat și emisia de flacără măsurată la 670,8 nm. După cum se arată mai jos, emisia se măsoară pe frontul posterior al emisiei potasiului. De aceea, este preferabil să se baleieze printr-un interval de lungime de undă de la 600 la 750 nm, notînd răspunsul pe diagrama de înregistrare, așa cum se arată în fig. 66.

Etalonarea. Se usucă cantități mici de sulfat de sodiu și de sulfat de potasiu într-un cuptor electric și se lasă să se răcească într-un desicator. Se cîntăresc cu exactitate 0,2291 g de sulfat de sodiu anhidru și 0,1850 g de sulfat de potasiu anhidru, se introduc în același pahar, se dizolvă în apă și se diluează cu apă pînă la semn într-un balon gradat

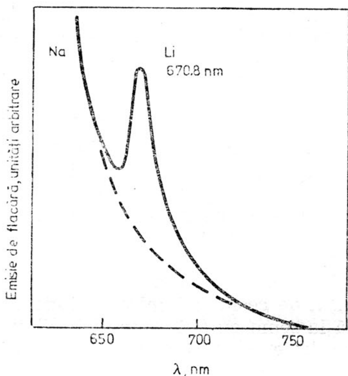


Fig. 66. Diagrama conținutului de litiu dintr-un sienit nefelinic (proba R 204, conținut de litiu 0,005%.)

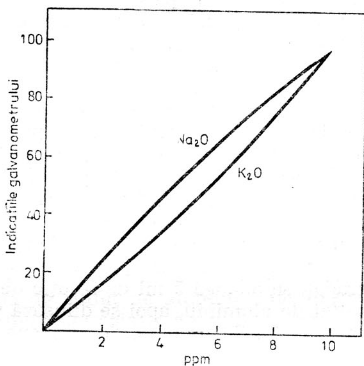


Fig. 67. Curbe de etalonare pentru sodiu și potasiu înregistrate cu flamfotometrul SP 900: sodiul la 589 nm; potasiul la 766,5 nm.

de 1 litru. Această soluție conține 100 μg Na_2O și 100 μg K_2O per ml. Se prepară o soluție standard de 200 ppm, prin diluarea cu apă a 50 ml din această soluție de bază (măsurată cu o pipetă) și 1 ml de acid azotic concentrat aduse la volumul de 250 ml cu apă și bine amestecate. Se transferă cu pipeta 25 ml din această soluție într-un balon gradat de 50 ml, se adaugă 5 ml de soluție de sulfat de aluminiu și 5 ml de soluție de sulfat de cesiu și se aduce la semn cu apă distilată. Prin aceasta se obține o soluție standard de 10 ppm, care se folosește pentru controlul sensibilității spectrofotometrului cu flacără.

Se prepară, de asemenea, o serie de soluții, fiecare conținînd 5 ml de soluție de sulfat de aluminiu, 5 ml soluție de sulfat de cesiu și o concentrație de 2 ml acid azotic concentrat per litru într-un volum de 50 ml, dar cu 2, 4, 6 și 8 ppm din fiecare element. Acestea, împreună cu soluția standard de 10 ppm, se folosesc la construirea curbelor de etalonare.

Se măsoară emisia de flacără a fiecărei dintre aceste soluții, după ce în prealabil s-a stabilit linia de referință a instrumentului și sensibilitatea generală, așa cum s-a arătat mai înainte. Se trasează curbele atît pentru sodiu cît și pentru potasiu. Ambele curbe prezintă o ușoară bombare, însă în direcții opuse (fig. 67).

Note

1. Greutatea probei de material luat în analiză și volumul final de soluție pot să fie variabile, în funcție de conținutul de alcali din probă, însă soluția finală pentru măsurare trebuie să aibă o concentrație corectă de acid și să conțină cantitățile recomandate de sulfat de aluminiu și sulfat de cesiu.

2. Această mică cantitate de reziduu conține mult zircon (mineral) și ceva din turmalina prezentă în rocă, precum și diferite proporții de alte minerale care se descompun greu cu acid fluorhidric. Rareori aceste minerale conțin metale alcaline în proporții mai mari decît sub formă de urme, astfel că erorile care provin din neglijarea acestor conținuturi reduse se încadrează, de regulă, în limitele erorilor experimentale ale metodei. Dacă cantitatea de reziduu dă semne că o parte apreciabilă din probă nu a fost atacată, atunci se recurge la un alt procedeu de descompunere a probei, de exemplu, topirea cu borat de litiu.

3. Nu trebuie să se facă tentativa de a simplifica procedeul, făcînd o soluție de bază amestec conținînd sulfați de cesiu și aluminiu, întrucît aceasta conduce la o precipitare lentă a sulfatului de cesiu și aluminiu, care și așa sînt greu solubili.

DETERMINAREA METALELOR ALCALINE DIN ROCI ULTRABAZICE

Există roci ultrabazice care conțin doar cantități mici de sodiu și potasiu. Importanța acestor roci este neînsemnată față de răspîndirea lor. Pentru a obține date de încredere privind conținuturile atît de mici de metale alcaline ale acestor roci, trebuie să se dea multă atenție operațiilor de determinare. S-a ajuns la concluzia [23] că datorită sensibilității ridicate a instrumentelor pe care le reclamă determinarea acestor conținuturi mici de metale alcaline, o mare parte din emisia totală de lumină poate să se datoreze radiației de fond. Autorii acestei observații [23] apreciază că o corecție pentru radiația de fond este de importanță esențială pentru materialul meteoritic și piroxenitic pe care ei le-au examinat. Cea mai simplă cale de a obține corecția pentru această radiație de fond este fără îndoială de a înregistra spectrele emisiei de flacără în domeniile aferente, folosind un instrument adecvat, echipat cu un generator de unde cu motor și un înregistrator.

Examinînd o serie de roci ultrabazice (serpentine, peridotite, dunite, piroxenite, șisturi talcoase și alte roci înrudite, Hamilton și Mountjoy [24] au etalonat instrumentul de răspuns adăugînd mici cantități de sodiu și potasiu la soluția de rocă. Prin aceasta au fost compensate interferența cu alte elemente și efectul de creștere în cantitate a unui element alcalin asupra altuia.

Mod de lucru. Se prepară soluția de rocă din 1 g de rocă, prin evaporare pînă la uscare cu acid fluorhidric concentrat și un amestec de acid sulfuric concentrat cu acid percloric concentrat, apoi se solubilizează reziduul umezit în 20 ml de acid clorhidric 0,5 N. Se filtrează și se separă tot reziduul. Se diluează filtratul pînă la 50 ml cu apă și se iau două porții (alicote) de cîte 5 ml pentru analiză. Se diluează o alicotă cu 5 ml apă și cealaltă cu 5 ml de apă care conține 5 ppm atît de sodiu cît și de potasiu. Se pulverizează fiecare dintre aceste soluții în fotometrul cu flacără și se continuă determinarea în succesiunea obișnuită.

DETERMINAREA POTASIULUI DIN MICE

Necesitatea unor determinări foarte precise ale potasiului este ilustrată de modul simplu în care se pot determina vîrstele geologice prin cunoașterea cu precizie a raporturilor $Ar^{40} : K^{40}$. Micile cantități de argon pot fi recuperate cu ușurință și determinate izotopic cu un spectrometru de masă. Și potasiul poate să fie determinat ușor prin spectroscopia de flacără, dar acuratețea și precizia care se realizează prin procedeele obișnuite, cum sînt cele prezentate anterior în detaliu, cu toate că sînt satisfăcătoare pentru multe probleme de petrografie, nu sînt pe măsura celor care se obțin în cazul argonului.

O metodă de determinare cu ajutorul fotometrului cu flacără a fost pusă la punct de Abbey și Maxwell [25]. Proba se descompune cu acid fluorhidric și acid sulfuric, iar excesul de acid fluorhidric se degajă prin fumegare. După ce se adaugă în exces o anumită cantitate de sulfat de magneziu, se îndepărtează și excesul de acid sulfuric prin evaporare pînă la uscare. Sulfații se calcinează, reziduul răcit se spală cu apă caldă, iar suspensia care rezultă se filtrează; rezultă o soluție neutră de sulfat conținînd metalele alcaline, magneziu și mici conținuturi din alte elemente. Apoi se determină proporțiile relative de metale alcaline și se prepară o soluție neutră avînd o compoziție asemănătoare cu soluția de probă.

În final, determinarea potasiului se face cu un fotometru cu flacără, folosind ca etalon această soluție în care s-a adăugat potasiu.

Mod de lucru. Se cîntăresc probe duplicat din materialul pentru analiză fin sfărîmat (vezi prepararea micelor pentru analiză la sfîrșitul capitolului 2) în capsule de platină de 100 ml în care se adaugă cîte 5 ml apă, 2 ml acid sulfuric 20 N și 5 ml de acid fluorhidric. Se acoperă capsulele și se încălzesc pe o baie de abur pentru descompunerea pulberii de rocă luată în analiză. Se ridică capacele, se clătesc, se adaugă 2—3 ml de acid fluorhidric concentrat, apoi se evaporă pînă la uscare pe o baie de abur. Se rotește cu grijă fiecare capsulă deasupra unui arzător pînă cînd se degajă din abundență vapori de acid sulfuric, apoi se lasă să se răcească. Se clătesc marginile capsulei cu puțină apă, apoi soluția se încălzește pe o baie de abur pînă cînd devine limpede. (În acest stadiu, orice reziduu de

probă nedescompusă devine vizibil și poate să fie eliminat prin tratare cu acid fluorhidric.)

Se adaugă suficient sulfat de magneziu în soluție pentru a se ajunge la echivalentul a 60 mg magneziu, se amestecă prin agitare și se evaporă pînă la uscare. Se încălzește pe o baie de nisip pînă cînd nu se mai produce nici o degajare de trioxid de sulf, apoi se încălzește cu atenție pe un arzător pînă la reapariția vaporilor de trioxid de sulf, iar în final se încălzește bine deasupra flăcării puternice a arzătorului pînă nu se mai degajă nici un fel de vapori. Se lasă să se răcească. Se umezește reziduul cu circa 10 ml de apă, se acoperă și se încălzește pe baia de abur. Se clătește capacul și se dă la o parte, se sfărîmă reziduul și se încălzește pasta astfel formată pînă la uscare.

Se repetă calcinarea pentru a se degaja în totalitate trioxidul de sulf captat în reziduu de la prima calcinare. Se lasă să se răcească.

Se adaugă 25 ml de apă, se acoperă și se încălzește timp de cel puțin 15 minute. Se filtrează soluția pe o hîrtie de filtru cu textura deasă, iar filtratul se colectează într-un balon gradat de 200 ml. Se repetă de două ori spălarea și filtrarea, folosind cîte 10 ml de apă de fiecare dată, durata macerării fiind de 10 min. În final se clătește reziduul deasupra hîrtiei de filtru, prin spălare de 3—4 ori cu apă. Se răcește filtratul, se diluează la volum, cu apă, apoi se pune la păstrare într-un flacon de polietilenă pînă cînd se face determinarea.

DETERMINAREA LITIULUI

Metoda simplă de determinare a sodiului și potasiului poate să fie extinsă și la determinarea litiului prezent în proba de rocă. Pentru aceasta este necesară o sensibilitate ceva mai mare a instrumentelor, condiție care în prezent este satisfăcută de gama de instrumente moderne care există.

Pentru determinare se poate folosi direct soluția descrisă anterior pentru determinarea sodiului și potasiului, dar în cazul în care roca conține doar cîteva ppm litiu se recomandă folosirea unei soluții mai concentrate.

Pentru a elimina o interferență similară cu interferența spectrală de la calciu, așa cum s-a recomandat la determinarea sodiului și potasiului (vezi mai înainte), se poate folosi un adaos de sulfat de aluminiu și la determinarea litiului.

Pentru rocile bazice care au conținuturi ridicate de calciu, Sulcek și Rubeska [26] au recomandat folosirea cromatografiei cu schimb de ioni cu acid clorhidric metanolic 0,5 M, ca eluat, pentru a separa conținuturile foarte scăzute de litiu, față de elementele calciu și stronțiu. Astfel, se pot determina conținuturi de litiu de pînă la 5 ppm.

Dintre toate metalele alcaline, litiul are cel mai redus efect asupra răspunsului flăcării celorlalte elemente și este cel mai puțin afectat de

acestea [27]. Acest efect asupra răspunsului litiului poate să fie ignorat în diferite reacții, dar pentru acuratețea determinărilor se pot măsura cantitățile de sodiu și potasiu prezente în soluția de rocă și să se adauge cantități identice la soluțiile standard care se folosesc pentru etalonarea litiului.

Cea mai sensibilă linie a litiului este linia de rezonanță de la 670,8 nm. La concentrațiile de litiu prezente în majoritatea rocilor silicatice, aceasta suferă de pe urma interferenței de la dubletul sodiu de la 589 nm. Cea mai simplă cale de a observa răspunsul litiului este de a folosi un fotometru cu flacără, echipat cu un generator de unde cu motor și un înregistrator cu peniță. O curbă înregistrată cu un astfel de fotometru pentru domeniul 600—750 nm este arătată în fig. 66. Proba analizată a fost un sienit nefelinic cu 50 ppm litiu, iar răspunsul litiului la 670,8 nm se vede clar deasupra emisiei de fond de la sodiu.

În cele ce urmează se prezintă și un procedeu de determinare a litiului, împreună cu rubidiul și cesiul, descris de Abbey [28].

Folosirea *spectroscopiei de absorbție atomică* pentru determinarea litiului din roci silicatice a fost descrisă de mai mulți autori, între care O'Gorman și Suhr [29], Stone și Chesher [30] și Zelykova et al. [31]. Soluția de rocă pentru determinare poate să fie preparată fie prin dizolvare în acizi (HF, H_2SO_4 etc.), fie prin topire cu borat. În procedeul pe care îl prezentăm mai jos, adaptat după cel descris de O'Gorman și Suhr [29], se folosește topirea cu borat de sodiu.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,1 g probă de rocă silicatică sub formă de pulbere într-un creuzet de grafit pentru topire, se adaugă 0,5 g de borat anhidru de sodiu ($Na_2B_4O_7$) și se topește timp de 10 minute într-un cuptor electric cu muflă la temperatura de 1 000°C. Se toarnă topitura rezultată direct într-un pahar de laborator conținînd exact 50 ml dintr-o soluție de acid azotic 3%. Se amestecă cu un agitator magnetic pînă cînd disoluția este completă. Se folosește această soluție, fără alt tratament, pentru pulverizare în flacăra spectrofotometrului de absorbție atomică după procedeul uzual.

Pentru prepararea soluțiilor standard, se folosesc porții de probă și o rocă silicatică cunoscută ca fiind lipsită de litiu (de exemplu peridotit) și se adaugă alicote din soluția standard de litiu. Se recomandă să se folosească soluții echivalente pentru două intervale de conținuturi de litiu în roci silicatice: 0—200 ppm și 0—2 000 ppm.

DETERMINAREA RUBIDIULUI ȘI CESIULUI

Teoretic nu există nici un considerent ca metodele descrise pentru determinarea sodiului și potasiului să nu fie folosite la determinarea rubidiului și cesiului. Totuși, ținînd seama că aceste elemente sînt, de

regulă, prezente doar sub formă de urme în ceea ce privește cantitățile, și că comportarea flăcării este dependentă în mare măsură de alte elemente prezente în soluție, pentru determinarea lor este de preferat o tehnică modificată.

Horstman [32] a descris o metodă bazată pe determinarea elementelor oxidate (fier, aluminiu etc.) cu carbonat de calciu, iar a calciului prin precipitare cu sulfat în soluție apoasă de alcool. Se determină conținuturile de sodiu și potasiu din soluția de rocă (și litiul este prezent în aceasta în anumite cantități), și se adaugă cantități similare la soluțiile standard de rubidiu și cesiu care se vor folosi pentru etalonarea flăcării spectrofotometrului.

Mod de lucru. Se cîntărește o porție de 0,5—2 g din proba de rocă sub formă de pulbere într-o capsulă de platină, se umezește cu apă și se adaugă acid sulfuric și acid fluorhidric în cantități suficiente pentru a asigura descompunerea completă a probei. Se adaugă 2—3 picături de acid azotic concentrat și se evaporă pe o plită pentru a se degaja acidul sulfuric. Se lasă capsula să se răcească, se spală cu puțină apă și din nou se încălzește pentru a se evapora acidul sulfuric, de această dată pînă cînd se degajă tot acidul sulfuric, rămînînd doar un reziduu umed. Se lasă capsula să se răcească, apoi se dizolvă reziduul în 25 ml apă, încălzindu-se dacă este necesar. Se transferă cu eventualele granule nedizolvate (și cu precipitatul de sulfat dacă există încă) într-un pahar de laborator de 150 ml și se dizolvă cu apă pînă la un volum total de 70—80 ml. Se adaugă cîteva picături de soluție indicator de albastru bromtimol și se neutralizează prin adăugare de carbonat de calciu solid. Se lasă precipitatul să stea peste noapte.

Se încălzește combinatul de soluție și precipitat pînă la fierbere, apoi se filtrează pe o hîrtie de filtru cu porozitatea medie. Se spală bine reziduul cu apă fierbinte, pînă cînd volumul de filtrat și de apă de spălare ajunge la circa 150 ml. Se aruncă reziduul și se evaporă soluția pînă la volumul de 50 ml, se răcește și se adaugă 50 ml de etanol pentru precipitarea sulfatului de calciu. Se lasă precipitatul să stea peste noapte, apoi se colectează pe o hîrtie de filtru fină. Se spală precipitatul cu un amestec de apă și etanol în volume egale, pînă cînd volumul de filtrat împreună cu apa de la spălare ajunge din nou la 150 ml. Se aruncă reziduul de sulfat și se evaporă soluția, pînă la uscare, pe o baie de abur. Se dizolvă reziduul uscat în puțină apă și se diluează la volum într-un balon gradat de 50 ml.

Folosind un spectrofotometru fixat la lungimile de undă indicate de instrucțiunile furnizorului, se determină conținutul de sodiu și potasiu, precum și conținuturile aproximative de litiu, rubidiu și cesiu. Pentru rocile care conțin doar urme din cele mai rare metale alcaline se prepară cîte o serie de soluții de etalonare pentru fiecare dintre aceste metale, soluții care au aproximativ aceleași valori și conțin aceleași cantități de sodiu și potasiu ca și soluția de rocă. Pentru acele roci și minerale care conțin cantități apreciabile de rubidiu sau cesiu se adaugă fiecare din aceste elemente la soluția standard folosită pentru etalonarea celuilalt.

Curba din fig. 68, înregistrată cu fotometrul cu flacără, a fost obținută dintr-un eșantion de polucit, descompus după procedeul prezentat mai înainte; ea ilustrează dificultatea determinării cantităților mici de rubidiu în prezența potasiului.

Determinarea metalelor alcaline prin pulverizarea directă a rocii silicatice fin măcinate într-o flacără a fost descrisă de Lebedev [33]. Mai recent același procedeu a fost aplicat la spectrofotometria de absorbție atomică de către Govindaraju et al. [34], pentru rubidiu și de către Langmyhr și Thomassen [35] pentru rubidiu și cesiu. Metoda ar putea fi folosită mai mult în viitor, dar aplicarea ei la o gamă mai largă de roci și minerale necesită studii mai aprofundate.

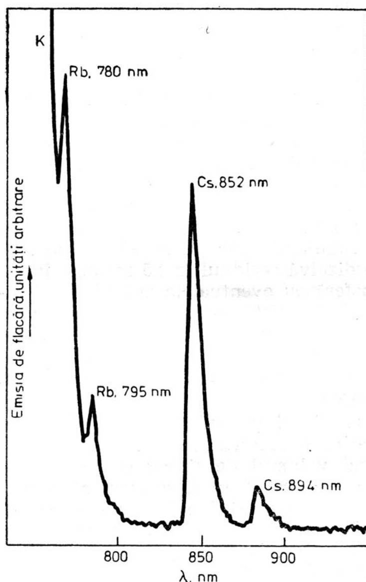


Fig. 68. Alura curbelor pentru rubidiu și cesiu din mineralul pollucit, înregistrate cu un fotometru cu flacără.

Procedeul pe care îl prezentăm mai jos a fost pus la punct de Abbey [28]. Proba de rocă se descompune prin dizolvarea în acizi convenționali și nu se fac separări chimice. Procedînd la adăugarea de potasiu pentru a împiedica ionizarea, se determină litiul, rubidiul și cesiul prin emisie directă sau absorbție (numai litiul și rubidiul) într-o flacără aercetilenică. La nevoie se poate folosi o metodă standard de adăugare, pentru a preveni efectele date de matricea rocii. Se pot folosi părți alicote din soluția de probă pentru determinarea stronțiului și bariului prin spectroscopia de absorbție atomică cu o flacără oxiacetilenică.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g de pulbere de rocă în duplicat, în capsule de platină de 100 ml și în fiecare se adaugă cîte 5 ml de acid azotic concentrat, 2 ml de acid percloric concentrat și 5 ml de acid fluorhidric. Se transferă capsulele pe o plită fierbinte și se evaporă pînă cînd vaporii de acid percloric fumegă puternic. Se lasă să se răcească, se clătesc pereții cu puțină apă și se evaporă din nou pe plită, de data aceasta pînă la uscare completă. Se lasă să se răcească, se adaugă 2 ml de acid clorhidric concentrat, apoi se spală iar pereții cu puțină apă și

se evaporă pînă la deshidratare completă (v. nota 1). Folosind o pipetă, se adaugă 2 ml de acid clorhidric concentrat, se spală cu puţină apă, se încălzeşte pentru a se dizolva clorurile şi se transferă cu apă într-un balon gradat de 50 ml. La unul dintre duplicate se adaugă soluţii de alcali conţinînd 25 μg litiu, 250 μg rubidiu şi 2,5 μg cesiu (vezi nota 2). Se adaugă 1 ml soluţie tampon de potasiu (76,3 g clorură de potasiu la 1 l) la ambele porţii de probă, se diluează fiecare la volum cu apă (v. nota 3).

Se determină emisia de flacără la 670,8 nm pentru litiu la 780 nm pentru rubidiu şi la 852,1 nm pentru cesiu, înregistrate de preferinţă la valori ale lungimii de undă superioare intervalului conţinînd pic-ul de emisie complet. Se foloseşte de preferinţă o flacără de aer-acetilenă. Litiul şi rubidiul pot fi determinate din aceeaşi soluţie prin spectroscopie de absorbţie atomică, folosind, de asemenea o flacără aer-acetilenică.

Note

1. Dacă din aceeaşi soluţie urmează să se determine şi bariul, atunci reziduul trebuie colectat, topit cu puţin carbonat anhidru de sodiu şi extras cu apă. Se dă la o parte extractul apos şi se acidizează reziduul cu foarte puţin acid clorhidric diluat. Acesta se poate adăuga, apoi, la soluţia principală, înainte de evaporarea ei finală pînă la uscare.
2. În volumul final de 50 ml, aceste cantităţi corespund unor conţinuturi suplimentare de 50 ppm litiu, 500 ppm rubidiu şi 5 ppm cesiu.
3. Dacă din această soluţie trebuie determinate bariul şi stronţiul, atunci se pipetează 10 ml într-un balon gradat de 50 ml, se adaugă 2 ml de soluţie tampon de potasiu, 10 ml de soluţie tampon de lantaniu (50 g La_2O_3 la 1 litru), se diluează cu apă la volum, se amestecă bine şi se determină bariul şi stronţiul prin absorbţie atomică, folosind o flacără de oxid nitros-acetilenă.

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. HEIER K. S. and ADAMS J. A. S., *Phys. Chem. Earth* (1964) **5**, 253.
2. GUPPY E. M., *Chemical Analyses of Igneous Rocks, Metamorphic Rocks and Minerals*, Mem. Geol. Surv. Gt. Brit., H.M.S.O., 1956.
3. TAYLOR S. R., *Phys. Chem. Earth* (1965) **6**, 133.
4. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 163.
5. SMITH J. L., *Amer. J. Sci.*, 2nd Ser. (1871) **50**, 269.
6. HERING H., *Anal. Chim. Atca* (1952) **6**, 340.
7. BERZELIUS J. J., *Lehrbuch der Chemie,* 3rd ed. (1841) **10**, 46.
8. UNICAM INSTRUMENTS LTD., *S. P.* **900**, *Operating, Maintenance and Servicing Manual,* Cambridge.
9. DEAN J. A., *Flame Photometry,* McGraw-Hill, New York, 1960.

10. WEST P. W., FOLSE P. and MONTOGOMERY D., *Analyt. Chem.* (1950) **22**, 667.
11. KALLMANN S., „Alkali Metals“ in *Treatise on Analytical Chemistry*, Ed. KOLTHOFF I. M. and ELVING P. J., Pt. .II, Vol. I, Interscience, New York, 1961.
12. EARDLEY R. P. and REED R. A., *Analyst* (1971) **96**, 699.
13. BILLINGS G. K. and ADAMS J. A. S., *Atomic Absorption Newsleter*, Perkin Elmer Corp., 1964, Aug. No. 23.
14. OHRDORF R., *Geochim, Cosmochim. Acta* (1968) **32**, 191.
15. VOSTERS M. and DEUTSCH S., *Earth Planet. Sci. Lett.* (1967) **2**, 449.
16. BEUKENKAMP J. and RIEMAN W., *Analyt. Chem.* (1950) **22**, 582.
17. REICHEN L. E., *Analyt. Chem.* (1958) **30**, 1948.
18. ELLINGTON F. and STANLEY L., *Analyst* (1955) **80**, 313.
19. COHN W. E. and KOHN H. W., *J. Amer. Chem. Soc.* (1948) **70**, 1986.
20. SMIT J. VAN R., *Nature* (1958) **181**, 1530.
21. SMIT J. VAN R., JACOBS J. J. and ROBB W., *J. Inorg Nucl. Chem.* (1959) **12**, 95.
22. SMIT J. VAN R., *U.K. Atom. Energ. Auth. Rept. AERE-R* 3700, 1963.
23. EASTON A. J. and LOVERING J. F., *Anal. Chim. Acta* (1964) **30**, 543.
24. HAMILTON W. and MOUNTJOY W., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1965) **29**, 661.
25. ABBEY S. and MAXWELL J. A., *Chem. in Canada* (1960) **12**, 37.
26. SULCEK Z. and RUBESKA J., *Colln. Czech. Chem. Comm.* (1969) **34**, 2048.
27. GROVE E. L., SCOTT C. W. and JONES F., *Talanta* (1965) **12**, 327.
28. ABBEY S., *Geol. Surv. Canada* Paper No. 71—50 (1972).
29. O'GORMAN J. V. and SUHR N. H., *Analyst* (1971) **96**, 335.
30. STONE M. and CHESHER S. E., *Analyst* (1969) **94**, 1063.
31. ZELYUKOVA YU V., NIKONOVA M. P. and POLUEKTOV N. S., *Zhur. Anal. Khim.* (1966) **21**, 1407.
32. HORSTMAN E. L., *Analyt Chem.* (1956) **28**, 1417.
33. LEBEDEV V. I., *Zhur Anal. Khim.* (1969) **21**, 337.
34. GOVINDARAJU K., MEVELLE G. and CHOUARD C., *Chem. Geol.* (1971) **8**, 131.
35. LANGMYHR F. J. and THOMASSEN Y., *Z. Anal. Chem.* (1973) **264**, 122.

33. MOLIBDEN ŞI WOLFRAM (TUNGSTEN)

OCURENŢĂ

Ocurenţa şi distribuţia molibdenului au fost studiate şi publicate de Ishimori [1], Kuroda şi Sandell [2], Vinogradov et al. [3], Studennikova et al. [4], iar wolframul a fost studiat de Jeffery [2] şi Vinogradov et al. [3]. Aceste studii conchid că atît molibdenul cît şi wolframul apar în cantităţi foarte mici în aproape toate rocile sedimentare, metamorfice şi eruptive. Valori tipice pentru unele roci silicatice sînt date în tabelul 31, compilat după diferite lucrări publicate şi nepublicate.

Se pare că există variaţii regionale în distribuţia atît a molibdenului cît şi a wolframului. Ambele elemente sînt prezente în proporţii mai mari în argile bogate în substanţe organice şi în sulfuri. Deşi în multe roci molibdenul şi wolframul apar cam în aceleaşi proporţii, pot exista deosebiri mari datorită caracterului calcofil al molibdenului. De exemplu, molibdenul tinde să se acumuleze în magme reziduale şi să cristalizeze ca bisulfură, numită *molibdenit* — MoS_2, în timp ce wolframul cristalizează, de regulă, sub forma wolframatului de fier şi mangan — *wolframit.*

Tabelul 31. **Conţinuturi de molibden şi wolfram din unele roci**

Tipul de rocă	Molibden, ppm	Wolfram, ppm
Roci granitice	1,5	2,1
Roci intermediare	1,0	2,0
Bazalte şi diabaze	2,0	1,0
Gabbrouri	1,9	1,6
Roci ultrabazice	0,4	0,7
Argile	3	4
Calcare	0,4	0,6

Molibdenul este asociat adeseori cu calcopirită în „minereurile de tip porfiry“, care au conţinuturi mici de metale dar sînt foarte răspîndite. Se cunosc şi cîteva minerale mai rare din grupa molibdaţilor, între care wulfenit — $PbMoO_4$ şi powelit — $Ca(Mo, W)O_4$. Principalele minerale de wolfram sînt *scheelitul* — $CaWO_3$ şi *wolframitul,* acesta din urmă avînd o compoziţie care variază de la ferberit — $FeWO_4$ la hubnerit — $MnWO_4$. Wolframitul (tungstenitul) — WS_2 se aseamănă cu molibdenitul

însă este un mineral foarte rar. Dintre wolframați (de asemenea minerale rare) se menționează raspitul și stolzitul, ambele avînd formula $PbWO_4$ și cuproscheelitul — $(Ca, Cu)WO_4$.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Aceste două elemente sînt prezente în cantități foarte mici în rocile silicatice. Ele sînt dificil de determinat prin spectrografia de emisie; o metodă combinată, constînd din extracție cu solvenți și spectrografie, a fost descrisă de Edge et al. pentru molibden [6]. Informațiile de pînă acum privitoare la abundența acestor elemente provin în mare măsură din determinări efectuate prin metode spectrofotometrice și, într-o anumită măsură, de la analiza bazată pe activarea neutronilor. Această din urmă metodă a fost aplicată de Atkins și Smales [7] la determinarea wolframului din roci și meteoriți; ea a fost aplicată, de asemenea, de Hamaguchi et al. [8] la determinarea ambelor elemente din silicați. În ambele procedee, wolframul și molibdenul au fost determinate după activitatea beta. Limitele de detecție menționate sînt de 0,0021 ppm W în procedeul lui Atkins și Smales și de 0,01 ppm W și circa 1 ppm Mo pentru procedeul descris de Hamaguchi et al.

Holten [9] a descris o metodă polarografică pentru determinarea molibdenului din roci și minereuri; limita de detecție prin această metodă ar fi de circa 0,01% Mo, cu mult peste conținuturile de molibden din majoritatea rocilor silicatice.

Pentru determinarea conținuturilor de molibden de proporția urmelor din roci silicatice, Butler și Mathews [10], precum și Hutchinson [11] au utilizat spectroscopia de absorbție atomică. Sensibilitatea metodei este, însă, insuficientă pentru determinarea directă din soluție acidă după îndepărtarea silicei, dar ea poate fi crescută prin concentrare treptată, implicînd extracția cu solvent a complexului de molibden, anume cu 8-hidroxichinolină [10] sau α-benzoinoximă [11]. Chiar în cazul acestor stadii de concentrare, sensibilitatea metodei este insuficientă pentru multe dintre rocile silicatice.

Dintre puținii reactivi propuși pentru determinarea fotometrică a molibdenului și wolframului, numai tiocianatul și ditiolul au o largă utilizare în analiza rocilor silicatice.

D e t e r m i n a r e a c u t i o c i a n a t. Molibdenul și wolframul reacționează cu tiocianat alcalin dînd culori de la galben la oranj intens, care pot servi la determinarea fotometrică a fiecărui dintre cele două elemente. Reacțiile se produc numai în soluții acide, în prezența unor agenți puternic reducători, cum este clorura stanoasă. Eșantioanele de culori pot fi măsurate direct în soluție apoasă, sau după extracție într-un

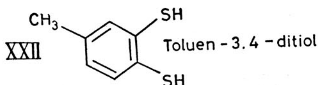
solvent imiscibil în apă, cum sînt izopentanolul sau eterul izopropilic. Dacă este necesar un solvent mai greu decît apa, atunci se poate folosi un amestec de izopentanol și tetraclorură de carbon.

De notat că elementele vanadiu, titan și crom dau și ele produși colorați, deci pot interfera în determinarea atît a molibdenului cît și a wolframului. În prezența clorurii stanoase, ferul este redus la starea feroasă, care nu va mai reacționa și nu va mai da un produs colorat. În prezența unei cantități mari de fer se poate produce o anumită oxidare cu aerul atmosferic, ceea ce conduce la formarea tiocianatului feric, de culoare roșie, care colorează extractele organice. S-a constatat, însă că prezența fenolului în cantități mici poate fi avantajoasă, ajutînd la dezvoltarea culorii. Molibdenul deranjează determinarea wolframului în măsură mai mare decît deranjează wolframul determinarea molibdenului.

Un procedeu de determinare a molibdenului din roci silicatice prin această reacție a fost descris de Sandell [12]. Roca fărîmițată este descompusă prin topire cu carbonat alcalin, iar topitura este extrasă cu apă. Din părți alicote ale filtratului care se obține, Sandell a determinat cromul, vanadiul și molibdenul. Ca dificultăți ce apar la aplicarea procedeului se menționează precipitarea silicei ceea ce conduce la recuperări reduse ale molibdenului, slăbirea culorii extractului organic (ceea ce, de asemenea, duce la recuperări mai reduse) și dependența de temperatură a reacției de culoare (care conduce la valori eronate).

Pentru wolfram, Sandell [13] a descris, mai în detaliu, un procedeu bazat pe descompunerea rocii silicatice cu acid fluorhidric și acid sulfuric. El a separat volframul de fer și de titaniu prin precipitare cu alcali apoși și de molibden prin precipitarea acestuia din urmă ca sulfură, folosind stibiu ca agent purtător. Acest mod de separare a fost criticat de Chan și Riley [14], care au constatat că la conținuturi reduse de wolfram, o parte din acest element a coprecipitat cu molibdenul și stibiul. O decolorare a extractelor organice a fost observată și la acest procedeu. Limita inferioară de detecție (folosind 1 g de probă pentru analiză) este estimată la 0,5 ppm, mai puțin sensibilă decît aceea pentru molibden și nu chiar adecvată pentru multe dintre rocile bazice.

D e t e r m i n a r e a c u t o l u e n - 3,4 - d i t i o l. Acest reactiv (fig. XXII), numit de majoritatea analiștilor *„ditiol“* formează complecși de culoare verde atît cu molibdenul cît și cu wolframul. Acești complecși sînt solubili în mulți solvenți organici, dînd soluții verzi, care pot fi folosite pentru măsurători fotometrice.



Cu acest reactiv mai formează complecși colorați staniul, bismutul, cuprul și alte metale, dar aceștia sînt insolubili în majoritatea solvenților organici. Reactivul, ca atare, este instabil, iar soluțiile se degradează treptat cu timpul, chiar dacă se adaugă acid tioglicolic. Din acest motiv,

soluțiile trebuie păstrate într-un refrigerator și aruncate după circa 14 zile. Durata de menținere a calităților reactivului poate fi prelungită prin conversie în sare de zinc sau într-un derivat diacetil.

Condițiile necesare pentru dezvoltarea completă a complecșilor de molibden și wolfram au constituit obiectul unor ample cercetări, iar

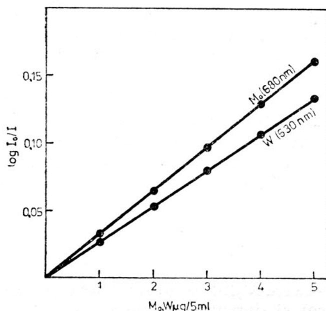


Fig. 69. Curbe de etalonare pentru molibden și wolfram înregistrate prin metoda fotometrică cu ditiol (cuve de 1 cm; lungimi de undă de 680 nm pentru Mo și 630 nm pentru W).

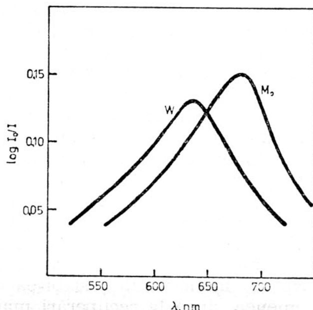


Fig. 70. Spectre de absorbție ale complecșilor cu ditiol ai molibdenului și wolframului (cuve de 1 cm; 5 μg de Mo (W) per 5 ml de extract).

rezultatele sînt, într-o anumită măsură, contradictorii. Este clar, totuși, că complexul de molibden se formează în condiții de aciditate ridicată și că nu sînt necesari agenți reducători. Pentru wolfram s-au pus următoarele două condiții destul de contradictorii: reacția să se desfășoare la cald, în soluție puternic acidă, în prezența unui agent reducător; reacția să aibă loc la cald, în soluție slab acidă fără adaos de agent reducător. Pentru ambii complecși se obțin curbe de etalonare reprezentate prin drepte (fig. 69). Absorbția maximă are loc la lungimea de undă de 630 nm pentru wolfram și la 680 nm pentru molibden (fig. 70).

Ca solvenți pentru complecși de molibden și wolfram s-au utilizat cloroform, tetraclorură de carbon, produse petroliere ușoare, acetat de izopentil și *n*-butil acetat, dar s-a constatat că unii dintre solvenții de tipul hidrocarburilor produc o decolorare pronunțată. Acest neajuns poate fi preîntîmpinat lăsînd solvenții să stea peste acid sulfuric concentrat pînă cînd acidul sulfuric nu se mai închide la culoare, apoi spălînd solventul cu soluție apoasă alcalină și apoi cu apă.

Formarea complexului de wolfram este frînată complet dacă se adaugă acid citric [15]; în schimb, prin acest adaos nu este frînată formarea complexului de molibden, care trebuie extras într-un solvent organic adecvat. Această comportare diferită permite separarea cantitativă a molibdenului de wolfram, care nu este extras, și care poate fi determinat

cu ditiol, după distrugerea acidului citric rămas în soluție. Acest procedeu de separare a celor două elemente dă rezultate mai precise decît cele obținute printr-un procedeu mai vechi [16], bazat pe determinarea fotometrică simultană.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A WOLFRAMULUI ȘI MOLIBDENULUI

Procedeele inițiale de determinare a acestor două elemente din roci silicatice se bazau pe descompunerea probei prin topire cu carbonat alcalin, urmată de o extracție apoasă a topiturii. Încă de pe atunci s-a observat că determinările eronate ale molibdenului și wolframului se datorau în parte dificultăți de a recupera cantitativ aceste două elemente din filtratul alcalin. Din acest motiv, în prezent se preferă procedeul descompunerii acide, cu evaporarea acizilor fluorhidric și sulfuric.

Stepanova și Yakumina [17], care pledează pentru această descompunere acidă, susțin că din unele roci silicatice complecșii de molibden și wolfram pot fi extrași cu ditiol direct din soluția de sulfat acid care rămîne după eliminarea silicei. Pentru roci mai complexe, însă, este recomandată și o separare. Aceasta implică extracția complecșilor de molibden și wolfram cu α-benzoinoximă, descrisă anterior de Jeffery [16]. Dintre alte scheme destinate acestei separări se menționează cea descrisă de Chan și Riley [14, 18], care implică coprecipitarea cu dioxid de mangan, urmată de o separare cu schimbători de ioni, și cea descrisă de Kawabuchi și Kuroda [19], care implică o separare cu schimbare de ioni din soluția de sulfat acid conținînd perhidrol.

Procedeul descris în detaliu în cele ce urmează se bazează pe lucrări publicate și nepublicate ale autorului acestei cărți.

Reactivi: *α-Benzoinoximă (soluție).* Se dizolvă 2 g de reactiv în 100 ml de etanol.

Cloroform

Soluție de acid citric. Se dizolvă 25 g reactiv în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție de toluen-3,4-ditiol. Se dizolvă 1 g de reactiv și 5 g hidroxid de sodiu în 500 ml apă. Cînd solubilizarea este terminată se adaugă 5 ml de acid tioglicolic. Se păstrează într-un refrigerator și se aruncă după 14 zile. Acest reactiv poate fi preparat din 1,4 g complex de zinc sau din 1,5 g derivat de diacetil, prin dizolvare în soluție diluată de hidroxid de sodiu.

Tetraclorură de carbon

Soluție standard de molibden și wolfram de bază. Se dizolvă 0,150 g oxid de molibden și 0,126 g oxid wolframic pur,

separat, în volume reduse de soluție diluată de hidroxid de sodiu, apoi se diluează fiecare la volumul de 1 l cu apă. Aceste soluții conțin cîte 100 μg Mo și W la 1 ml.

Soluție de molibden și wolfram pentru lucru. Folosind o pipetă, se transferă cîte 10 ml din cele două soluții în baloane gradate de cîte 1 l și se diluează la semn cu apă. Aceste soluții conțin 1 μg Mo și respectiv 1 μg W per ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de pulbere de rocă silicatică într-o capsulă de platină, se umezește cu apă, se adaugă 1 ml de acid azotic concentrat, 3 ml acid sulfuric 20 N și 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o pliță și se evaporă acidul sulfuric. Se lasă să se răcească, se clătește capsula cu puțină apă, se adaugă 5 ml acid fluorhidric concentrat și, din nou, se încălzește pentru a se evapora acidul sulfuric. Se lasă să se răcească, din nou se clătește capsula cu puțină apă și se evaporă, de această dată pînă la uscare. Se lasă reziduul uscat să se răcească, apoi se adaugă 2 g pirosulfat de potasiu și se topește pînă se obține o topitură complet fluidă.

Se extrage topitura cu circa 100 ml acid clorhidric (v. nota 1) și se transferă soluția într-o pîlnie de separare de 250 ml. Se adaugă 2 ml soluție de α-benzoinoximă și se agită prin scuturare. Se adaugă 10 ml de cloroform, se astupă pîlnia și se scutură circa 90 secunde pentru ca molibdenul și wolframul să treacă în soluție organică. Se lasă să se separe fazele, se elimină stratul organic și se repetă extracția cu 5 ml de cloroform. Se îndepărtează stratul de cloroform și se repetă extracția cu încă 5 ml de cloroform. Se îndepărtează stratul apos.

Se combină extractele de cloroform într-un creuzet de platină, se adaugă 50 ml carbonat de sodiu și se lasă să se evaporeze cloroformul. Se usucă reziduul, apoi se calcinează și se topește lent deasupra unui arzător, apoi se lasă să se răcească. Se extrage topitura cu 10 ml de apă (v. nota 2), se transferă soluția într-un vas conic de 100 ml, se adaugă 1 ml soluție de acid citric și suficient acid sulfuric 20 N pentru a aduce concentrația acidă finală la 10 N. Se adaugă 5 ml soluție de ditiol, se amestecă și se lasă să stea timp de 30 minute. Se adaugă 5 ml tetraclorură de carbon, se astupă flaconul și se scutură timp de 1 minut, pentru a extrage complexul de molibden-ditiol în soluția organică.

Se transferă conținutul vasului conic într-o pîlnie de separare și se scurge stratul organic. Se filtrează, dacă este necesar, printr-o bucată de hîrtie de filtru, într-o cuvă de 1 cm și se măsoară densitatea optică, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 680 nm.

După extracția molibdenului, se clătește soluția apoasă cu 2 ml tetraclorură de carbon și se elimină stratul organic. Stratul de soluție apoasă se toarnă într-un pahar de laborator de 100 ml, se adaugă 3 ml de acid azotic concentrat și 2 ml de acid percloric concentrat, apoi se evaporă pînă la uscare pe o pliță. După evaporarea acidului sulfuric trebuie să rămînă un reziduu alb. Dacă acest reziduu nu este alb, se adaugă 1 ml acid sulfuric 20 N, 3 ml de acid azotic concentrat și 2 ml

acid percloric concentrat și se repetă evaporarea. Această oxidare trebuie repetată din nou, dacă este necesar, pentru a obține un reziduu alb.

Se dizolvă reziduul în 50 ml apă și cu ajutorul unui *p*H-metru se aduce *p*H-ul soluției la valoarea 2, prin adăugare de amoniac diluat sau chiar acid sulfuric diluat, dacă este necesar. Se transferă soluția într-un vas conic și se adaugă 3 ml soluție reactivă de ditiol. Se pune vasul pe o plită și se încălzește pînă aproape de fierbere timp de 30 minute. Se lasă să se răcească, se adaugă 5 ml tetraclorură de carbon, se astupă vasul conic și se scutură circa 1 minut pentru a extrage wolframul în stratul organic. Se lasă să se separe stratele și se filtrează soluția organică de culoare verde printr-o hîrtie de filtru într-o cuvă de 2 cm. Se măsoară densitatea optică, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 630 nm.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de pînă 0—5 ml din soluția standard de molibden (care conține pînă la 5μg Mo) în flacoane conice de 100 ml și fiecare soluție se diluează pînă la 10 ml cu apă. Se adaugă 1 ml soluție de acid citric în fiecare flacon, apoi acid sulfuric 20 N în cantitate suficientă pentru a aduce concentrația acidă finală la 10 N. Se adaugă 5 ml de soluție reactivă de ditiol, se amestecă prin răsucire și se lasă să stea timp de 30 minute. Se extrage complexul de molibden în 5 ml tetraclorură de carbon și se măsoară densitatea optică la lungimea de undă de 680 nm, cum s-a arătat mai înainte. Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de molibden (fig. 69).

În mod similar se procedează pentru etalonarea wolframului. Se transferă alicote de pînă la 5 ml din soluția standard (etalon) de wolfram (care conține pînă la 5 μg W) într-o serie de pahare de cîte 100 ml. Se diluează cu apă fiecare soluție pînă la volumul de circa 50 ml și se aduce *p*H-ul la valoarea 2, adăugînd acid sulfuric diluat. Se trec soluțiile în flacoane conice de cîte 100 ml, se clătesc, fiecare, cu puțină apă și se adaugă cîte 3 ml ditiol în fiecare. Se pun flacoanele pe o plită și se încălzesc pînă aproape de punctul de fierbere timp de 30 min. Se lasă să se răcească, se extrage complexul de wolfram în 5 ml tetraclorură de carbon și se măsoară densitatea optică la lungimea de undă de 630 nm, cum s-a arătat mai înainte. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de wolfram (fig. 69).

Note

1. La majoritatea rocilor silicatice reziduul obținut este în cantitate mică sau lipsește în acest stadiu. Dacă se observă un reziduu, el trebuie colectat, spălat cu apă, calcinat și topit într-un creuzet de platină cu puțin carbonat anhidru de sodiu. Topitura se extrage cu apă, se acidizează cu puțin acid clorhidric și se adaugă la soluția principală de rocă.

2. Multe roci silicatice conțin sub 5 ppm molibden și wolfram. Pentru aceste probe se va lua întreaga cantitate de soluție de rocă pentru formarea și extracția complecșilor cu ditiol. Soluțiile de roci care conțin cantități mai mari de molibden sau wolfram trebuie diluate la volum și din ele se vor lua alicote pentru analize ulterioare.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ISHIMORI T., *Bull. Chem. Soc. Japan* (1951) **24**, 251.
2. KURODA P. K. and SANDELL E. B., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1954) **6**, 35.
3. VINOGRADOV A. P., VAINSHTEIN E. E. and PAVLENKO L. I., *Geokhimiya* (1958) (5), 497.
4. STUDENNIKOVA E. V., GLINKINA M. I. and PAVLENKO L. I., *Geokhimiya* (1957) (2), 136.
5. JEFFERY P. G., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1959) **16**, 278.
6. EDGE R. A., DUNN J. D. and AHRENS L. H., *Anal. Chim. Acta* (1962) **27**, 551.
7. ATKINS D. H. F. and SMALES A. A., *Anal. Chim. Acta* (1960) **22**, 462.
8. HAMAGUCHI H., KURODA R., SHIMIZU T., SUGISITA R., TSUKAHARA I. and YAMAMOTO R., *J. Atomic Energy Soc. Japan* (1961) **3**, 800.
9. HOLTEN C. H., *Acta Chem. Scand.* (1961) **15**, 943.
10. BUTLER L. R. P. and MATHEWS P. M., *Anal. Chim. Acta* (1966) **36**, 319.
11. HUTCHISON D., *Analyst* (1972) **97**, 118.
12. SANDELL E. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1936) **8**, 336.
13. SANDELL E. B., *Ind. Eng. Chem., Anal Ed.* (1946) **18**, 163.
14. CHAN K. M. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1967) **39**, 103.
15. JEFFERY P. G., *Analyst* (1957) **82**, 558.
16. JEFFERY P. G., *Analyst* (1956) **81**, 104.
17. STEPANOVA N. A. and YAKUMINA G. A., *Zhur. Anal. Khim.* (1962) **17**, 858.
18. CHAN K. M. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1966) **36**, 220.
19. KAWABUCH K. and KURODA R., *Talanta* (1970) **17**, 67.

34. NICHEL

OCURENȚĂ

Nichelul este un constituent minor frecvent întîlnit în unele roci ultrabazice. Capacitatea ionilor de nichel de a substitui ionii de magneziu conduce la strînsa asociere a acestor două metale și, pentru că magneziul tinde să apară în minerale feromagneziene care cristalizează din topitura magmatică, acestea sînt și mineralele și rocile care au cele mai ridicate conținuturi de nichel. De exemplu, Wager și Mitchell [1] au raportat 0,2% nichel în olivina cristalizată în stadiile inițiale ale seriei de Skaergaard și numai 10 ppm în olivina bogată în fer, cristalizată în stadiile tîrzii ale cristalizării.

Cristalizarea mineralelor magneziene din magma bazică face să scadă conținutul de nichel din rocile care se formează ulterior, așa cum rezultă din tabelul 32, întocmit după date publicate de Vogt [2], Goldschmidt [3] și Sandell și Goldich [4], precum și din fig. 71 construită după date publicate de Unksov și Lodochnikova [5]

Tabelul 32. **Conținuturile de nichel ale unor roci silicatice**

Tipul de rocă	Ni, ppm
peridotit, dunit	1 000—3 000
piroxenit	800
norit	350
bazalt, diabaz etc.	50—300
sienit, diorit etc.	10—60
granit	2—10

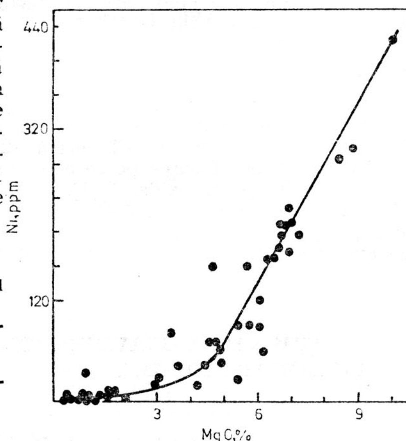


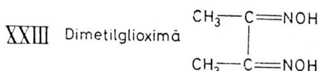
Fig. 71. Conținuturile de nichel ale rocilor silicatice, comparativ cu conținuturile de magneziu.

Diagrama din fig. 71 ilustrează raporturile dintre proporțiile de nichel și cele de magneziu în roci silicatice din S.U.A.

Olivina a fost menționată ca unul dintre mineralele cu conținuturi considerabile de nichel; pe lîngă aceasta sînt de notat hiperstenul și unii piroxeni. Primele minerale de fer care cristalizează dintr-o magmă bazică pot conține nichel pînă la 300 ppm pe cînd cele care cristalizează mai tîrziu au sub 2 ppm nichel. Dintre mineralele de nichel mai sînt de menționat milleritul — NiS și maucheritul — Ni_4S_8, unele arseniuri sau sulfoarseniuri și antimoniuri. Nichelul mai este prezent și în unele sulfuri minerale de fer (pentlandit și bravoit) și de cobalt (linneit și siegenit).

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Vechile metode de determinare gravimetrică prin precipitare cu sulfură dintr-o soluție amoniacală sînt, în prezent, abandonate total, în favoarea determinării cu *dimetilglioximă* (v. fig. XXIII), fie pe cale gravimetrică, fie prin fotometrie. Au fost recomandate pentru determinarea nichelului și alte α-dioxime, care însă nu s-au impus cu aplicație largă la determinarea silicaților.



Procedeul gravimetric care se prezintă în detaliu mai jos, bazat pe cel descris de Harwood și Theobald [6], se recomandă pentru rocile bogate în nichel, dar nu este indicat pentru roci care conțin doar cîteva ppm. Pentru acestea din urmă au fost elaborate procedee fotometrice bazate pe culoarea pe care o dă nichelul cu dimetilglioxima în prezența unor agenți oxidanți [7]. Culoarea poate să apară direct în soluția în care a fost dizolvată roca, sau — de preferat — se poate obține după o separare preliminară de alte elemente prezente în roca silicatică (de exemplu prin extracția complexului de nichel în cloroform).

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ CU DIMETILGLIOXIMĂ

Acest procedeu necesită timp mult, dar este de preferat pentru cazurile în care se cere analiza unui număr mic de probe, sau pentru controlul rezultatelor obținute prin alte metode.

Se descompune proba de rocă, apoi se elimină silicea prin evaporare cu acid fluorhidric și acid sulfuric. Apoi nichelul din soluția sulfatică se precipită cu dimetilglioximă, în prezența de acid citric care diminuează coprecipitarea hidroxizilor de fer și de aluminiu. Precipitatul organic se distruge prin evaporare cu acid azotic, iar nichelul se precipită din nou cu dimetilglioximă, de data aceasta dintr-un volum mai mic, dar tot în prezența acidului citric. Complexul roșu de nichel se colectează într-un creuzet din sticlă sinterizată, în care se usucă și se cîntărește.

Întrucît dimetilglioxima nu este un reactiv ușor solubil în apă, adeseori ea se adaugă în soluție de alcool. Prin aceasta, însă, o parte din reactivul în exces poate să contamineze complexul de nichel care precipită; de aceea este de preferat ca în loc de soluție de alcool să se folosească o soluție apoasă a sării de sodiu.

Reactivi: *Acid citric*

Soluție de hidroxid de sodiu. Se dizolvă 250 g de reactiv în 250 ml apă.

Soluție indicator de roșu de metil.

Dimetilglioximă (soluție). Se dizolvă 2 g sare de sodiu în 100 ml apă.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 1—2 g de rocă silicatică fin măcinată într-o capsulă de platină și se umezește cu puțină apă. Se adaugă 10 ml de acid sulfuric 20 N, apoi 1 ml acid azotic concentrat și 25 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o plită sau pe o baie de nisip și se evaporă acidul sulfuric, pînă cînd acesta fumegă, agitînd, dacă este necesar, cu o baghetă de platină, avînd grijă să nu se producă pierderi prin stropire, îndeosebi în faza finală a evaporării. Se lasă să se răcească. Se adaugă 10 ml de apă în capsulă și se spală pereții acesteia folosind încă o cantitate oarecare de apă. Se amestecă soluția și din nou se evaporă pe o plită, de această dată pînă la fumegarea intensă a acidului sulfuric. Se lasă să fumege cel puțin 10 min, apoi se dă la o parte pentru a se răci.

Se diluează soluția rece cu apă, se clătește și se trec soluția și eventualul reziduu într-un pahar de laborator de 600 ml, folosind o cantitate totală de apă de 200—300 ml. Se încălzește pe o baie de abur, pentru ca tot materialul solubil să treacă în soluție și se filtrează dacă este cazul (v. nota 1). Se spală reziduul cu apă și se combină filtratul și apa cu care s-a spălat.

Se adaugă la soluție circa 3 g de acid citric solid și se agită pentru a se dizolva. Se adaugă soluție apoasă concentrată de hidroxid de sodiu, pînă cînd soluția devine alcalină (folosind roșu de metil). Dacă precipită hidroxid de fer și hidroxid de aluminiu, atunci soluția se acidizează cu acid sulfuric, se adaugă încă 3 g acid citric, se agită pentru a se dizolva și din nou se alcalinizează (indicator roșu de metil). Apoi se adaugă acid sulfuric diluat, pînă cînd soluția devine acidă. Se încălzește soluția pînă la circa 50°, se adaugă 25 ml soluție de dimetilglioximă și în continuare

amoniac diluat, picătură cu picătură, pînă cînd soluția devine alcalină, după care se mai adaugă 2—3 picături în exces. Se transferă paharul pe o baie de abur unde se ține 30 min, apoi se lasă să se răcească. Se colectează precipitatul pe hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală bine cu apă rece (v. nota 2).

Cu un jet subțire de apă, se clătește reziduul într-un pahar mic și se dizolvă în puțin acid azotic 8 N. Se umezește hîrtia de filtru cu acid azotic 8 N și se filtrează soluția din nou prin ea, la sfîrșit spălînd hîrtia cu puțină apă. Se colectează filtratul și lichidul de spălare într-un pahar mic.

Se adaugă 5 picături de acid sulfuric 20 N la soluție și se evaporă pe o baie de apă. Se mută paharul pe o plită și se încălzește pînă la fumegarea acidului sulfuric, pentru eliminarea completă a acidului azotic. Dacă soluția tinde să capete o nuanță brună, ea se limpezește cu acid azotic concentrat și se evaporă din nou pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se dizolvă reziduul în puțină apă și se filtrează, dacă este nevoie, într-un pahar de 250 ml. În acest stadiu volumul soluției va fi de circa 100 ml. În această soluție se adaugă circa 0,1 g acid citric solid, 10 ml soluție de dimetilglioximă și cîteva picături de soluție indicatoare de roșu de metil. Se adaugă apoi amoniac diluat, pînă cînd soluția devine alcalină (v. nota 3) și în continuare 2—3 picături în exces. Se lasă soluția să stea pînă a doua zi, apoi se colectează precipitatul roșu de sare de nichel într-un creuzet de sticlă sinterizată cu porozitate medie, care în prealabil a fost uscat și cîntărit. Se introduce creuzetul cu precipitatul într-un cuptor electric, se încălzește, pînă la uscare, la temperatura de 120—130°, apoi se cîntărește. Precipitatul conține 20,31% Ni sau 25,8% NiO.

Note

1. Unele roci silicatice sînt atacate complet prin această evaporare, astfel că nu mai rămîne nici un reziduu, iar din unele rămîne doar puțin reziduu alb, constituit în cea mai mare parte din bariu. Este puțin probabil că acesta conține nichel, astfel că se poate arunca. Reziduurile de culoare brună pot conține o importantă proporție din conținutul total de nichel al rocii, astfel că acestea trebuie calcinate, topite cu puțin carbonat de sodiu (sau de peroxid dacă roca conține cromit), iar topitura se extrage cu puțină apă, se acidizează cu acid sulfuric și se adaugă la soluția principală.

2. În acest stadiu, odată cu nichelul precipită, de obicei, și puțin fer. La o proporție mai mică de 0,04% Ni nu este întotdeauna posibil să se distingă slabul precipitat al complexului de nichel și pentru acest motiv se va face o nouă precipitare înainte de a raporta absența nichelului la această concentrație.

3. Schimbarea de culoare poate fi ascunsă de prezența unei mari cantități de nichel. Dacă se întrevăd dificultăți la neutralizarea soluției, se va apela la încercări cu hîrtie de roșu de metil.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU DIMETILGLIOXIMĂ

Această determinare se bazează pe formarea unui complex de nichel de culoare roșu intens cu dimetilglioximă în soluție puternic alcalină și în prezența unui agent de oxidare. Reacția a fost observată prima dată de Feigl [9], care a folosit brom ca agent de oxidare. Dintre alți agenți oxidanți folosiți se menționează persulfatul [10, 11], hipocloritul, periodatul și iodul.

Din soluție se pot forma doi compuși colorați. Hooreman [12] afirmă că în acești doi compuși nichelul și dimetilglioxima intră în raporturile 1 : 2 și 1 : 4 respectiv. Complexul 1 : 2 este instabil și pentru acest motiv procedeele analitice care se aplică pentru determinarea nichelului trebuie să favorizeze formarea complexului 1 : 4. Aceasta se realizează cu ajutorul unui exces de reactiv, prin reducerea cantității de amoniac adăugată și prin folosirea hidroxidului de sodiu pentru a crește alcalinitatea soluției. În procedeul care se prezintă mai jos, în linii generale bazat pe cel descris de Radev și Grimaldi [13], se folosește persulfat de potasiu ca agent oxidant, iar pentru separarea nichelului de elemente care pot interfera (de exemplu ferul) se face în prealabil o extracție a complexului de nichel în cloroform.

Pentru prevenirea precipitării hidroxizilor de fer și aluminiu se adaugă acid citric la soluția în care este dizolvată roca, iar pentru a preveni oxidarea manganului se adaugă clorhidrat de hidroxilamină. Eventualele urme de cupru care sînt extrase cu nichelul se elimină agitînd (prin scuturare) extractul de cloroform cu apă amoniacală diluată.

Reactivi: *Clorhidrat de hidroxilamină.*

Soluție de hidroxid de sodiu. Se dizolvă 250 g reactiv în 250 ml de apă, agitînd dacă este necesar.

Soluție de dimetilglioximă. Se dizolvă 1 g de reactiv în 100 ml alcool etilic. Se păstrează într-o sticlă astupată.

Soluție de citrat de sodiu. Se dizolvă 10 g de hidrat în apă și se diluează la circa 100 ml.

Soluție indicator de fenolftaleină.

Soluție de persulfat de potasiu. Se dizolvă 5 g de reactiv pur și proaspăt în apă și se diluează la 100 ml într-un balon gradat. Această soluție se degradează prin păstrare, astfel că trebuie preparată înainte de folosire.

Cloroform.

Soluție standard de nichel de bază. Se dizolvă 0,405 g clorură de nichel (hexahidratată) în apă în care s-au adăugat în prealabil cîțiva ml de acid clorhidric concentrat, apoi se diluează la 1 l. Această soluție conține 100 μg Ni/ml.

Soluție standard de nichel pentru lucru. Se diluează 25 ml din soluția de bază, cu apă, pînă la 250 ml, într-un balon gradat. Această soluție conține 10 μg Ni/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 1—2 g probă de rocă fin măcinată într-o capsulă de platină și se umezește cu puțină apă. Se adaugă 5 ml acid azotic concentrat, 5 ml acid percloric concentrat și 15 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o plită sau pe o baie de nisip și se evaporă pînă la fumegarea intensă a acidului percloric. Se lasă să se răcească, se clătește capsula cu puțină apă, se adaugă încă 5 ml de apă și se evaporă din nou pe plită sau pe baia de nisip, de această dată pînă cînd reziduul rămîne doar umezit, în nici un caz nu pînă la uscare.

Se adaugă 1—2 ml acid clorhidric concentrat și 20 ml apă, apoi se încălzește adăugînd, dacă este necesar, încă o cantitate de apă, pentru a asigura dizolvarea completă a întregii cantități de material solubil. Dacă rămîne, totuși, ceva reziduu neatacat, se colectează pe o bucată de hîrtie de filtru și se spală bine cu apă rece (v. nota 1). Se diluează filtratul și apa de spălare (combinate) într-un balon gradat de 100 ml.

Se transferă 25 ml din această soluție într-o pîlnie de separare de 60 sau 100 ml (pentru roci care conțin peste circa 200 ppm Ni, se folosește o alicotă mai mică, conținînd cel mult 100 μg Ni și se diluează la 25 ml cu apă) și se adaugă 10 ml de citrat de sodiu (v. nota 2). Apoi se adaugă amoniac concentrat, pentru a aduce *p*H-ul soluției la 9 (la culoarea roză a fenolftaleinei), făcînd în final ajustări cu amoniac diluat sau cu acid clorhidric. Se adaugă 0,1 g clorhidrat de hidroxilamină și 3 ml soluție de dimetilglioximă în pîlnia de separare, se scutură bine, și se lasă soluția să stea 5 minute.

Se adaugă 5 ml cloroform la soluție și se agită, prin scuturare, 2 minute. Se lasă să se separe fazele, apoi se transferă stratul organic inferior într-o altă pîlnie de separare. Se repetă extracția soluției apoase încă de două ori cu alicote de 5 ml de cloroform și se combină cele trei extracte. Se îndepărtează stratul de apă. Apoi se adaugă 10 ml de amoniac diluat la soluția de cloroform, se agită 2 minute și din nou se separă stratul organic, care se transferă într-o a treia pîlnie de separare. Se adaugă 3 ml de cloroform la faza apoasă care a rămas în cea de a doua pîlnie, se agită timp de 1 minut și se adaugă stratul de cloroform la extractul principal din a treia pîlnie. Se aruncă faza apoasă.

Se adaugă 10 ml de acid clorhidric 0,5 N la soluția de cloroform și se agită intens timp de 2 minute. Se transferă stratul organic inferior într-o altă pîlnie de separare (a patra), în care se adaugă o altă porție de 10 ml de acid clorhidric și se agită. Se dă la o parte stratul de cloroform. Se combină extractele acide și se filtrează printr-o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate mică într-un balon gradat de 50 ml. Folosind cel mult 10 ml apă, se clătesc pîlniile de separare, hîrtiile de filtru și pîlnia de filtrare, adăugînd apa de spălare la soluțiile precipitate. Se adaugă 2 ml soluție de citrat de sodiu în balon, apoi 0,6 ml soluție de hidroxid de sodiu concentrat, pentru a se ajunge la *p*H-ul 12 sau chiar ceva mai mult. Se adaugă 10 ml soluție de persulfat de potasiu și 3 ml de dimetilglioximă. Se diluează la volum, se omogenizează bine și se lasă să stea 30 pînă la 60 minute pentru ca să se dezvolte culoarea.

Se măsoară densitatea optică a soluției în cuve de 4 sau 5 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 530 nm. De asemenea,

se măsoară densitatea optică a unui extract martor de reactiv, care se prepară în același mod ca și extractul ce conține proba, dar cu 25 ml apă în loc de 25 ml soluție în care este dizolvată proba.

Se calculează conținutul de nichel al probei supusă analizei, prin raportare la curba de etalonare.

Etalonarea. Se preiau părți alicote de pînă la 12 ml din soluția de nichel în baloane gradate de cîte 50 ml. Acestea conțin pînă la 120 μg Ni. În fiecare balon se adaugă 2 ml citrat de sodiu, 0,6 ml soluție de hidroxid de sodiu, 10 ml soluție de persulfat de potasiu și 3 ml soluție de dimetilglioximă. Se diluează fiecare la volum, cu apă, se omogenizează bine, se lasă să stea, apoi se măsoară densitățile optice, așa cum s-a arătat mai sus. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de nichel (fig. 72).

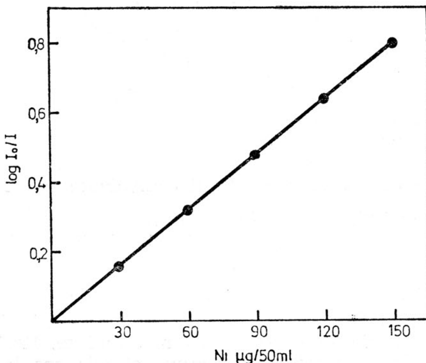


Fig. 72. Curba de etalonare a nichelului sub formă de complex cu dimetilglioximă după oxidare cu persulfat (cuve de 2 cm; lungime de undă de 530 nm).

Note

1. Dacă reziduul conține particule granulare de culoare închisă de material netacat, se impune o nouă tratare pentru a recupera tot conținutul de nichel. Reziduul se usucă, se calcinează și se topește cu carbonat de sodiu, se extrage cu apă, se acidizează cu acid clorhidric și se adaugă la soluția principală. Cînd proba de rocă conține cromit, poate apărea necesitatea de a sinteriza sau de a topi reziduul neatacat cu peroxid de sodiu, într-un creuzet de zirconiu.

2. Pentru unele roci bazice poate fi necesară o cantitate mai mare de citrat de sodiu, pentru a menține în soluție toată cantitatea de fer și aluminiu.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ DUPĂ SEPARARE CU SCHIMBĂTORI DE IONI

În acest procedeu se folosește apă de brom pentru a oxida nichelul din soluția apoasă înainte de formarea complexului roșu solubil cu dimetilglioximă. Soluțiile de nichel preparate în acest mod sînt instabile,

astfel că densitățile optice trebuie să fie măsurate cît mai curînd posibil după preparare.

Modul de separare descris mai jos se bazează pe eliminarea ferului și a altor elemente care interferă la schimbarea anionului. Complecșii chimici ai ferului, cuprului, cobaltului, cadmiului și zincului pot să fie reținuți pe o coloană de rășină schimbătoare de anioni puternic bazică, care face posibilă separarea de nichel a elementelor aluminiu, titaniu, calciu, magneziu și metale alcaline, care nu sînt reținute. Procedeul care se prezintă în cele ce urmează este similar cu cele descrise de Lieberman [14] pentru determinarea nichelului din minereuri cuprifere și de Easton și Lovering [14] pentru determinarea nichelului din meteoriți chondritici.

Pentru determinare se folosește o rășină schimbătoare de anioni puternic bazică, cum este Dowex 1 : 3, sub forma unei coloane mici, de 12 cm lungime și 1 cm în diametru. Se spală stratul, succesiv, cu acid clorhidric 10 M, acid clorhidric 0,5 M, apă și din nou cu acid clorhidric 10 M, fiecare în cantități echivalente cu de 4 ori volumul coloanei.

Reactivi: *Apă de brom saturată.*
Citrat de sodiu și soluții de dimetilglioximă, cum s-a arătat mai sus.

Mod de lucru. Se descompune o porție de 1—2 g de probă de rocă sub formă de pulbere, prin evaporare cu acid fluorhidric, acid azotic și acid percloric, cum s-a arătat mai înainte. Reziduul care rămîne nedizolvat trebuie colectat, descompus și adăugat la soluția de bază înainte de evaporarea prin care se obține un reziduu umezit. Se dizolvă acest reziduu într-o cantitate cît mai mică de acid clorhidric 10 M și se toarnă soluția care rezultă la partea superioară a stratului de rășină schimbătoare de ioni.

Se eluează nichelul din coloană cu o cantitate de acid clorhidric 10 M de 4 ori cît volumul coloanei, colectînd eluatul într-un pahar mic. (Coloana trebuie spălată apoi în succesiune cu acid clorhidric 0,5 M, apă și acid clorhidric 10 M înainte de a putea fi folosită pentru o nouă separare a nichelului). Se pune paharul pe o plită și se evaporă soluția aproape pînă la uscare (dar nu pînă la uscare) pentru a elimina excesul de acid clorhidric. Se transferă soluția rămasă într-un balon gradat de 100 ml și se diluează la volum cu apă.

Se transferă o parte alicotă din această soluție (care conține maximum 60 μg Ni) într-un balon gradat de 50 ml și se adaugă 2 ml soluție de citrat de sodiu și 1 ml apă de brom saturată. Această cantitate de brom trebuie să fie suficientă pentru a da soluției o culoare galbenă distinctă. Se lasă să stea circa 5 minute. Se adaugă apă amoniacală concentrată, picătură cu picătură, pînă dispare culoarea, apoi se mai adaugă 1 ml de amoniac și 1 ml soluție de dimetilglioximă.

Se diluează la volum cu apă, se agită bine pentru omogenizare, apoi se măsoară densitatea optică în comparație cu a apei. Pentru aceasta se folosesc cuve de 4 cm, iar spectrofotometrul se fixează la lungimea

de undă de 450 nm. Se determină, de asemenea, valoarea unui reactiv martor și se calculează conținutul de nichel al probei de rocă, prin raportare la curba de etalonare.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de pînă la 12 ml de soluție de nichel (care conțin pînă la 120 µg de nichel) în baloane gradate de 50 ml. Se adaugă 2 ml de citrat de sodiu în fiecare, precum și apă de brom care să coloreze soluția în galben. Apoi se adaugă soluție de amoniac, picătură cu picătură (pentru dispariția culorii), un exces de amoniac de 1 ml și dimetilglioximă, cum s-a arătat mai sus. Se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat pentru lungimea de undă de 450 nm, apoi se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de nichel.

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Procedeul care se prezintă mai jos, bazat pe cel descris de Warren și Carter, poate fi combinat cu determinarea și a altor elemente din rocile silicatice, între care cupru, vanadiu, crom, cobalt și bariu. Matricea rocii se descompune cu acid percloric și acid fluorhidric într-un vas de descompunere sub presiune, adăugînd și acid boric pentru a dizolva eventualele fluoruri precipitate. Pentru măsurarea nichelului se folosește o flacără de aer-acetilenă. De regulă se preferă absorbția nichelului la 341,5 nm (așa cum arată Warren și Carter), dar se poate folosi o linie mai sensibilă de la 232 nm, cu o corecție de fond.

Mod de lucru. Se descompune o cantitate de 2 g de probă fin măcinată într-o bombă de PTFE, prin evaporare în mod uzual, cu un amestec de acizi — azotic, percloric și fluorhidric (v. nota 1). Se evaporă pînă la fumegarea acidului percloric, dar nu pînă la uscare. Se răcește, se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat, apoi 15 ml apă și 1,6 g acid boric. Se fierbe lent cîteva minute, pentru a se dizolva eventualele fluoruri precipitate. Se răcește din nou, se transferă într-un balon gradat de 200 ml, se adaugă cu pipeta 10 ml soluție tampon de potasiu (v. nota 2) și se diluează la volum cu apă. Dacă măsurarea absorbției atomice nu se face imediat, atunci soluția în care este dizolvată roca se transferă într-un flacon de polietilenă curat și uscat. Se prepară o soluție reactivă martor, în mod similar cu soluția de rocă dar fără a dizolva rocă în ea.

Pentru determinarea nichelului (v. nota 3), se instalează spectometrul de absorbție conform instrucțiunilor furnizorului. Trebuie să se folosească o lampă catodică tubulară, alimentată de curentul recomandat.

De asemenea se folosește lungimea de undă de 341,5 nm (vezi și mai sus) și o flacără de aer-acetilenă. Măsurările soluției de rocă trebuie interpuse între cele ale soluțiilor standard și a soluției martor.

O soluție de bază se poate prepara dizolvînd consecutiv 3 174 g de pilitură de aluminiu, 2,238 g pilitură de fer, 0,482 g de magneziu, 3 570 g carbonat de calciu, 3,016 g clorură de sodiu și 1,898 g clorură de potasiu, în cantități minime de acid clorhidric diluat (1+1), adăugînd 80 ml acid percloric, 4 ml acid azotic, 200 ml acid clorhidric și 32 g acid boric și diluînd la 2 l.

Soluțiile standard se prepară transferînd alicote de soluție standard de nichel, plus 100 ml soluție de bază și 10 ml soluție tampon de potasiu într-un balon gradat de 200 ml și se diluează la volum cu apă (v. nota 4).

Note

1. Dacă nu se folosește un vas de descompunere sub presiune, se vor lua măsuri de recuperare, prin procedeul uzual, a materialului care, eventual, a rămas neatacat.

2. Se dizolvă 7,628 g clorură de potasiu în apă și se diluează la volumul de 200 ml. Această soluție conține 20 g potasiu per litru. Acest adaos se recomandă în special cînd din soluția de rocă urmează să se determine și bariul.

3. Condițiile în care se determină nichelul nu sînt în mod obligatoriu aceleași cu condițiile pentru determinarea altor elemente care se determină din această soluție de rocă.

4. Se pot utiliza soluții de bază care conțin toate cele șase elemente: cupru, vanadiu, crom, nichel, cobalt și bariu.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. WAGER L. R. and MITCHELL R. L., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1951) **1**, 129.
2. VOGT J. H. L., *Econ. Geol.* (1923) **18**, 307.
3. GOLDSCHMIDT V. M., *J. Chem. Soc.* (1937) p. 655.
4. SANDELL E. B. and GOLDICH S. S., *J. Geol.* (1943) **51**, 99 and 167.
5. UNKSOV V. A. and LODOCHNIKOVA N. V., *Geokhimiya* (1961) (9), 732.
6. HARWOOD H. F. and THEOBALD L. S., *Analyst* (1933) **58**, 673.
7. ROLETT A., *Compt. Rend.* (1926) **183**, 212.
8. SANDELL E. B. and PERLICH R. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1939) **11**, 309.
9. FEIGL F., *Ber.* (1924) **57**, 758.
10. HAAR K. and WESTERVELD W., *Rec. Trav. Chim.* (1948) **67**, 71.

11. CLAASEN A. and BASTINGS L., *Rec. Trav. Chim.* (1954) **73**, 783.
12. HOOREMANN M., *Anal. Chim. Acta* (1949) **3**, 635.
13. RADER L. F. and GRIMALDI F. S., *U.S. Geol. Surv., Prof. Paper* 391-A, 1961.
14. LIEBERMAN A., *Analyst* (1955) **80**, 595.
15. EASTON A. J. and LOVERING J. F., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1963) **27**, 753.
16. BECCALUVA L. and VENTURELLI G., *Atom. Absorp. Newsl.* (1971) **10**, 50.
17. IIDA C. and NAGURA M., *Japan Analyst* (1968) **17**, 17.

35. NIOBIU ȘI TANTAL

OCURENȚĂ

Existența unor minerale de niobiu și tantal în asociație cu minerale de litiu și beriliu în zăcăminte pegmatitice arată tendința acestor elemente de a se acumula în magme reziduale și de a cristaliza ca minerale distincte în ultimele stadii ale punerii în loc a masivelor granitice. Rocile alcaline subsaturate conțin cantități apreciabile de niobiu dar relativ puțin tantal. Asocierea mineralelor de niobiu, în particular a piroclorului (un niobat de calciu), cu roci carbonatitice a fost semnalată în multe locuri; piroclorul a mai fost semnalat ca mineral accesoriu în unele mase granitice. Rocile bazice conțin niobiu în cantități considerabil mai mici decît rocile acide (tabelul 33). În aproape toate rocile silicatice, conținutul de niobiu depășește conținutul de tantal în proporții variind între 4 : 1 în roci bazice pînă la 400 : 1 în unele sienite nefelinice.

Tabelul 33. **Conținuturi de niobiu și tantal din unele roci silicatice***

Tipul de rocă	Conținut de Nb, ppm	Conținut de Ta, ppm
Sienit nefelinic	200	0,8
Sienit	30	2,0
Granit**	20	4,2
Diorit	3,6	0,7
Gabbro	19	1,1
Roci ultrabazice	16	1,0

* Date după Rankama și după o lucrare nepublicată efectuată de Dubois și Jeffery.

** Znamenskii et al. [3] au estimat în roci granitice abundențe de 14 ppm Nb și 1 ppm Ta, iar Edge și Ahrens [4] citează 11,5, 11,6, 13,4 și 15,9 ppm Nb din 4 probe de granite din Africa de Sud.

DETERMINAREA NIOBIULUI

Dintre numeroșii reactivi propuși pentru determinarea niobiului, numai cîțiva au aplicabilitate la analiza rocilor și mineralelor. În tabelul 34 sînt arătați unii dintre reactivii propuși, precum și absorbtivitățile

molare ale complecşilor pe care îi formează. Sensibilitatea tiocianatului şi a 4-(2-piridilazo)-rezorcinolului (PAR) fac ca aceşti doi reactivi să aibă importanţă deosebită pentru analiza rocilor silicatice.

Procedeele bazate pe formarea complexului peroxidic, deşi nu sînt suficient de sensibile pentru majoritatea silicaţilor, pot fi folosite, totuşi, pentru unele roci şi minerale în care sînt posibile unele concentraţii de niobiu. În cele ce urmează se prezintă un procedeu de determinare a niobiului din astfel de minerale (carbonatice), aplicat de Bakes et al [5] pentru roci care conţin piroclor [15].

Tabelul 34. **Absorbtivitatea molară a unor complecşi de niobiu**

Reactivul	Absorbtivitatea
Perhidrol	950*
4-(2-Piridilazo)-resorcinol	32 400** 35 600 [7]
Tiocianat	35 500 [8]
Oranj de xilenol	16 000 [9]
Tribromopirogalol	6 170 [10]
Lumogallion	16 400 [11]

* Charlot [6] indică 892.
** Extracţie cu eter.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A NIOBIULUI DIN CARBONATITE CU PERHIDROL

Niobiul este unul dintre elementele care formează complecşi de culoare galbenă cu perhidrol. Singurul dintre elemente care produce o interferenţă mai accentuată este titaniul, care formează un complex peroxidic propriu în condiţii întrucîtva similare cu cele ale niobiului. Această interferenţă a titaniului poate să fie evitată dacă se adaugă acid fosforic la soluţia de niobiu în acid sulfuric concentrat, măsurînd densitatea optică la lungimea de undă de 356 nm.

Condiţiile în care niobiul are sensibilitate maximă concomitent cu o interferenţă minimă a titaniului au fost investigate de Pickup [12], care a conchis că în timp ce culoarea peroxidică a niobiului scade în intensitate cu creşterea conţinutului de apă al soluţiei, culoarea corespunzătoare titaniului se intensifică. În mod asemănător, dacă s-a adăugat suficient perhidrol pentru a se forma complexul de niobiu, o creştere în continuare nu va afecta intensitatea culorii niobiului, dar va face mai intensă culoarea titaniului. Deoarece acidul

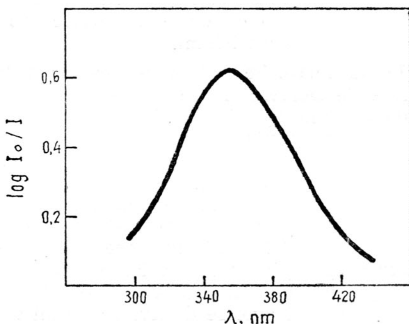


Fig. 73. Spectrul de absorbţie al complexului de niobiu cu perhidrol (cuve de 1 cm; 10 mg Nb_2O_5/100 ml).

fosforic conține mai multă apă decît acidul sulfuric, o creștere a raportului acid fosforic la acid sulfuric va diminua, de asemenea, intensitatea culorii niobiului și va intensifica culoarea titaniului.

Procedeul care se prezintă mai jos a fost elaborat pentru roci carbonatitice în care niobiul apare, în principal, sub forma mineralului piroclor. Mineralele de titaniu, cum este perovskitul pot să fie, de asemenea, purtătoare de niobiu. Aceste minerale se descompun prin combinarea evaporării cu acid fluorhidric cu topirea împreună cu pirosulfat de potasiu. Niobiul prezent se separă prin precipitare cu tanin, folosind titaniu ca purtător și adăugînd cinchonină pentru a asigura precipitarea completă atît a titaniului cît și a niobiului; determinarea se încheie prin măsurare spectrofotometrică sub forma complexului peroxidic de niobiu într-o soluție mixtă de acid sulfuric — acid fosforic.

Reactivi: *Clorhidrat de hidroxilamină*

Soluție de titaniu. Se dizolvă 100 g dioxid de titaniu în 10 ml acid sulfuric concentrat și se diluează la 100 ml cu acid sulfuric 2 N.

Soluție de tanin. Se prepară cînd este nevoie, prin dizolvarea a 10 g de acid tanic în 100 l apă fierbinte.

Pudră de celuloză

Soluție de cinchonină. Se dizolvă 5 g cinchonină în 100 ml de acid clorhidric 0,2 N.

Soluție de tanin pentru spălare. Se dizolvă 2 g acid tanic în 100 ml, acid clorhidric 0,2 N.

Perhidrol

Soluție standard de niobiu de bază. Se topește o cantitate de 0,14 g de pentoxid de niobiu pur și calcinat cu 1 g de pirosulfat de potasiu. Se extrage topitura în acid sulfuric, așa cum se arată mai jos, apoi se evaporă pînă cînd fumegă acidul sulfuric și se diluează la semn într-un balon gradat de 100 ml cu acid sulfuric concentrat. Această soluție conține 1 mg Nb/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de circa 2 g de probă de rocă în stare de pulbere într-un pahar de laborator de 400 ml, peste care se adaugă 50 ml apă și, cu grijă, 10 ml acid azotic concentrat.

Cînd reacția slăbește, se încălzește paharul pe o plită pînă cînd nu se mai observă nici o manifestare a reacției. Se colectează reziduul pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală bine cu apă. Se aruncă filtratul (v. nota 1). Se pun hîrtia de filtru și reziduul într-o capsulă mică de platină, se usucă și se arde hîrtia. Se adaugă 5—10 ml acid fluorhidric concentrat peste reziduu și se evaporă pînă la uscare pe o plită (v. nota 2). Se adaugă 3 g pirosulfat de potasiu și se topește lent pînă cînd se obține o topitură omogenă. Se lasă topitura să se răcească și apoi se dizolvă în 10 ml de acid sulfuric 4 N și se adaugă 150 ml apă.

Se adaugă 50 ml acid clorhidric concentrat, apoi se aduce soluția la starea alcalină, adăugînd soluție de amoniac. Se adaugă 10 ml de solu-

ție de titaniu, 7,5 ml acid clorhidric concentrat și 2 g clorhidrat de hidroxilamină. Se încălzește soluția, pînă aproape de fierbere, pe o plită și se menține la această temperatură pînă cînd dispare culoarea galbenă a ferului feric din soluția de clorură. Se diluează soluția la volumul de 450 ml cu apă, se aduce la fierbere, se adaugă 25 ml soluție de tanin, se agită, apoi se lasă să stea pe o baie de apă timp de 15 minute. Se adaugă 1 g de celuloză (pulbere) și se agită, apoi 5 ml soluție de cinchonină și din nou se pune paharul pe baia de apă unde se ține încă 45 minute.

În timp ce este caldă încă se filtrează soluția printr-o hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală bine cu soluție de tanin pentru spălare. Se transferă hîrtia de filtru și precipitatul într-un creuzet de silice (v. nota 3), se usucă într-un cuptor, se ard hîrtia și alte materiale organice pînă la stadiul de cenușă, la un arzător. Se topește reziduul cu 3,5 g pirosulfat de potasiu. Se răcește, se adaugă 2 ml de acid sulfuric 4 N și se încălzește pentru a se dezagrega topitura. Se transferă într-un pahar de laborator de 100 ml în care s-au pus în prealabil 50 ml acid sulfuric 4 N și 4 picături de perhidrol, apoi se încălzește pînă la dizolvare. Se evaporă soluția pînă cînd acidul sulfuric fumegă intens și se continuă fumegarea timp de circa 20 minute.

Se răcește soluția și se transferă într-un balon gradat de 50 ml uscat, conținînd 10 ml acid fosforic, apoi se clătește paharul cu acid sulfuric concentrat, pînă cînd soluția ajunge la volumul paharului (50 ml). Se amestecă bine, se lasă să se răcească, se diluează la volum cu acid sulfuric concentrat și, din nou, se amestecă bine. Se umple un balon gradat de 25 ml cu această soluție, se adaugă exact 0,1 ml de perhidrol și se agită bine. Se măsoară densitatea optică a acestei soluții comparativ cu soluția care rămîne în balonul de 50 ml, în cuve de 1 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 356 nm.

Etalonarea. Graficul de etalonare se construiește preluînd părți alicote de soluție standard de niobiu care conțin 2—10 mg. Nb. Fiecare alicotă se transferă în cîte un balon gradat de 50 ml în care s-a pus în prealabil 10 ml de acid fosforic și se continuă așa cum s-a arătat mai sus pentru soluția conținînd roca dizolvată. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de niobiu (fig. 74).

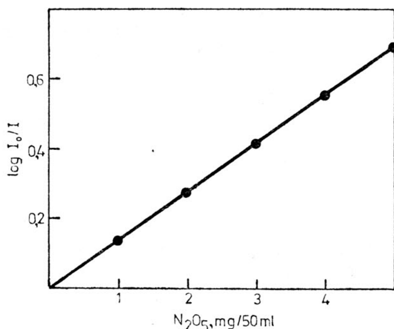


Fig. 74. Curbă de etalonare pentru niobiu cu perhidrol (cuve de cuarț de 1 cm, lungime de undă de 356 nm).

Note

1. Mineralele de niobiu și titaniu sînt insolubile în acid

azotic diluat, astfel că prin aruncarea acestui filtrat se pierd cantități de niobiu cu totul neînsemnate.

2. În prezența ceriului, perhidrolul se descompune rapid și face să slăbească culoarea galbenă a complexului de niobiu care se formează apoi. Eventualele pămînturi rare care sînt prezente trebuie eliminate prin filtrare sub formă de fluoruri ale acestor elemente, după tratarea reziduului cu acid fluorhidric. Se evaporă filtratul pînă la fumegarea acidului sulfuric, apoi pînă la uscare.

3. Platina care intră în soluție de la ustensilele de platină joacă rol de catalizator în descompunerea perhidrolului.

4. Pentru determinarea niobiului din granite cu piroclor, procedeul necesită o adaptare specifică. Se descompune o cantitate de 0,5 g probă de rocă prin evaporare pînă la uscare cu acid fluorhidric și acid sulfuric, se topește reziduul cu pirosulfat de potasiu, iar topitura se dizolvă în acid sulfuric 4 N. Niobiul se precipită cu tanin, iar determinarea se face așa cum se arată mai sus.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A NIOBIULUI DIN ROCI SILICATICE CU TIOCIANAT

Niobiul formează un tiocianat de culoare galbenă, care poate fi folosit ca bază pentru determinarea spectrofotometrică. Există două procedee care au o utilizare mai generală pentru această determinare: unul implică extracția într-o soluție organică [13], celălalt constă din formarea tiocianatului într-o soluție omogenă de acetonă și apă [14, 15].

Primul procedeu, folosit de unii cercetători [16—18] pentru determinarea rocilor silicatice, este prezentat mai jos, în forma propusă de Esson [19].

Complexul galben are un maxim de absorbție la 385 nm (fig. 75) iar curba de etalonare este o linie dreaptă pentru intervalul de conținuturi de pînă la 10 μg Nb/25 ml acetat de etil (fig. 76). Intensitatea culorii este dependentă de timp, cu toate că schimbarea densității optice este neînsemnată după ce soluția rămîne în repaus timp de 1 oră. Cantitatea de tiocianat de niobiu extrasă din faza apoasă în cea organică este dependentă de temperatură; Grimaldi susține că este necesar ca soluția în care este dizolvată proba să fie însoțită de o soluție standard de niobiu în timpul formării culorii și al extracției în cazurile în care temperatura camerei diferă cu mai mult de 2° de temperatura la care s-a făcut etalonarea. Învechirea reactivilor poate, de asemenea, să afecteze intensitatea culorii; se recomandă ca soluțiile de clorură stanoasă și de tiocianat să fie proaspăt preparate.

Chiar cantitățile extrem de mici de platină care pot intra în soluție din vasul de platină în cursul atacului probei de rocă cu acid sulfuric sînt suficiente pentru a produce o interferență în determinarea niobiului. De aceea, Grimaldi recomandă descompunerea materialului prin topire cu hidroxid de sodiu. Descompunerea acidă în capsule de PTFE poate fi mai eficientă pentru unele minerale.

Elementele care interferă în timpul determinării sînt wolframul, molibdenul, uraniul și cîteva alte elemente mai rare; toate acestea trebuie separate de niobiu în timpul precipitărilor pe care le implică metoda. Titaniul și tantalul interferă și ele, însă într-o măsură mult mai redusă,

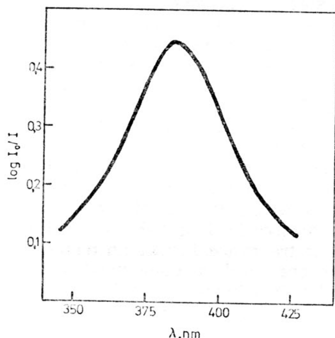


Fig. 75. Spectrul de absorbție al tiocianatului de niobiu (cuva de 4 cm; 6 μg Nb_2O_5/25 ml).

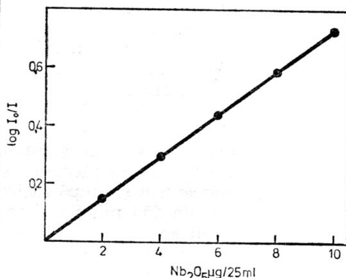


Fig. 76. Curbă de etalonare pentru niobiu cu tiocianat (cuve de 4 cm, lungime de undă de 385 nm).

astfel că pot fi ignorate, cu excepția cazurilor în care sînt prezentate în cantități importante.

Esson semnalează faptul că atunci cînd se efectuează multe separări și extracții, se pot pierde cantități însemnate de niobiu, variabile de la o probă la alta. Din probele care conțin fer, niobiul a fost recuperat mai complet, probabil pentru faptul că hidroxidul feric acționează ca suport pentru niobiu în cursul precipitării. Pentru a corecta diferitele pierderi de element, el a adăugat o mică cantitate de niobiu-95 (radioactiv) la fiecare probă și ulterior a determinat „debitul chimic" de niobiu prin măsurări ale activității γ (gama) a extractului final de cianat, așa cum se arată în metoda care se descrie aici.

Reactivi: *Soluție de clorură de amoniu.* Se dizolvă 10 g reactiv în 500 ml apă.

Soluție de hidroxid de sodiu. Se dizolvă 50 g reactiv în 500 ml apă.

Soluție de tiocianat de amoniu. Se dizolvă 25 g reactiv în apă și se diluează pînă la 100 ml. Se prepară proaspăt în ziua folosirii.

Soluție de extracție prin dizolvare (leșiere). Se amestecă 20 ml acid tartric apos 25% cu 65 ml acid clorhidric concentrat și 115 ml apă.

Soluție de clorură stanoasă. Se dizolvă 40 g de dihidrat în acid clorhidric concentrat și se diluează la 100 ml. Se prepară proaspăt pentru fiecare serie de probe.

Acetat de etil

Soluție de stripare. Se amestecă 80 ml apă, 40 ml acid clorhidric concentrat, 30 ml soluție de tiocianat de amoniu și 3 ml soluție de clorură stanoasă. Se prepară înainte de întrebuințare. Această cantitate este suficientă pentru șase probe.

Soluția trasor de niobiu-95. Se diluează 1 mCi de soluție lipsită de ioni de oxalat cu apă, astfel că 2—5 ml dau circa 10 000 cpm.

Soluție standard de niobiu de bază. Se cîntărește cu precizie o cantitate de 0,143 g pentoxid de niobiu pur și uscat într-un creuzet de silice și se topește cu 2 g pirosulfat de potasiu. Se lasă să se răcească, se dizolvă în 10 ml de acid sulfuric concentrat și, după răcire, se transvazează într-un balon gradat de 250 ml. Se clătește creuzetul cu două porții de cîte 5 ml acid sulfuric și se adaugă lichidele de spălare la soluția din balon. Se adaugă 120 ml acid sulfuric 20 N, se diluează cu apă pînă aproape de semn și se amestecă bine. Se lasă soluția să se răcească la temperatura camerei, se aduce la semn cu apă și, din nou, se amestecă intens. Această soluție conține 400 μg Nb/ml.

Soluție standard de niobiu pentru lucru. Se prepară cînd se folosește, prin diluare a 5 ml din soluția de bază pînă la 100 ml, într-un balon gradat, cu suficient acid sulfuric pentru a ajunge la o concentrație finală de 12 N și folosind același procedeu de diluție ca și pentru soluția de bază. Această soluție conține 20 μg Nb/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,3—0,5 g de rocă fin măcinată într-o capsulă de PTFE de 40 ml. Se umezește cu apă, se adaugă 2—5 ml soluție trasor de niobiu, 5 ml acid fluorhidric concentrat, 5 ml acid sulfuric 20 N și 1 ml acid azotic concentrat. Se evaporă pînă la fumegarea puternică a acidului sulfuric, se răcește, se adaugă 10 ml apă și 10 ml acid clorhidric concentrat, apoi se încălzește pentru a se dizolva sărurile. Se transvazează soluția într-un pahar de laborator de 150 ml, clătind capsula cu acid clorhidric diluat. Se încălzește pînă aproape de fierbere apoi se alcalinizează cu amoniac. Se concentrează amestecul prin evaporare timp de 15 minute, apoi se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală bine cu soluție caldă de clorură de amoniu. Se clătește precipitatul cu un jet de apă direct în paharul din care a rezultat reziduul. Se clătește hîrtia de filtru cu 10 ml acid clorhidric 6 N și cu apă, colectînd tot lichidul de spălare în pahar. Se încălzește pentru a se dizolva precipitatul.

Se adaugă 50 ml hidroxid de sodiu diluat la soluția fierbinte, se concentrează prin evaporare 10 minute, apoi se colectează precipitatul

pe hîrtia de filtru care s-a folosit anterior, spălîndu-l cu apă amoniacală diluată. Se dizolvă acest precipitat ca și mai înainte, se reprecipită cu amoniac, spălînd ca mai înainte, cu soluție de clorură de amoniu. Se trec hîrtia și precipitatul într-un creuzet de silice, se usucă și se calcinează.

Se adaugă 1 g pirosulfat de potasiu, cîntărit cu suficientă exactitate, și se topește lent amestecul, pînă cînd topirea este completă. Se răcește, se adaugă 0,4 ml acid sulfuric concentrat și se încălzește bine amestecul pe o baie de nisip, pînă cînd turta se dezintegrează. Se lasă să se răcească. Se dizolvă pasta din creuzet prin încălzire pe o baie de nisip cu 10 ml soluție de leșiere și se toarnă într-un pahar de 50 ml clătind cu încă 20 ml soluție de leșiere. Se încălzește pînă cînd începe să dea spre fierbere și se filtrează printr-o bucată mică de hîrtie de filtru într-o pîlnie de separare de 50 sau 100 ml.

Se prepară și o soluție reactivă martor, din 1 g de pirosulfat de potasiu, care se topește, se dizolvă și se filtrează în același mod ca și soluția în care s-a dizolvat roca.

La soluțiile filtrate se adaugă, în următoarea ordine: 5 ml soluție de clorură stanoasă și 20 ml acetat de etil. Se agită, prin scuturare, timp de 1 minut apoi se lasă să stea, pentru ca să se separe stratul organic. Se prepară suficientă soluție de stripare, așa cum s-a arătat mai înainte. După aceea se scurge și se îndepărtează stratul apos. Se agită stratul organic timp de 1 minut cu 15 ml soluție de stripare, se lasă să se separe fazele, se îndepărtează stratul apos și se repetă agitarea (prin scuturare) cu încă 10 ml soluție de stripare. Se scurge stratul de acetat de etil (care trebuie să aibă culoare galbenă vizibilă dacă proba conține peste circa 10 μg de niobiu) într-un balon gradat de 25 ml și se aduce la semn cu acetat de etil. Fără a se face pauză (v. nota 1) se măsoară densitatea optică a extractului prin comparare cu extractul din soluția reactivă martor în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 385 nm.

Se determină, de asemenea, activitatea-γ a extractului organic și se compară cu activitatea unei alicote similare (2—5 ml) din soluția indicator diluată la 25 ml (v. nota 2). De aici se calculează factorul de extracție pentru niobiu.

Etalonarea. Se construiește curba de etalonare, prin evaporarea unor părți alicote de 0,1—0,5 ml de soluție standard de niobiu diluată, care conține 0—10 μg Nb, împreună cu soluție trasor de niobiu adăugată în creuzete de silice și topind reziduul cu pirosulfat de potasiu, după care se continuă așa cum se arată mai sus.

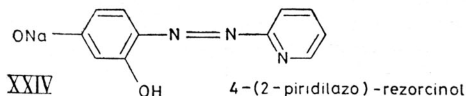
Se determină atît densitățile optice cît și factorii de extracție.

Note

1. Densitatea optică se reduce cu circa 2% în timp de 1 oră.

2. Această soluție indicator va fi preluată din soluția de bază, odată cu aceea care se adaugă la proba de analizat, se adaugă cîteva miligrame de soluție de niobiu inertă și, după diluare pînă la 25 ml cu apă, se lasă la o parte pînă cînd se folosește pentru comparație.

Reactivul 4-(2-piridilazo)-resorcinol, *PAR* (v. fig. XXIV) formează complecşi coloraţi cu multe metode, dar în prezenţa EDTA sau CyDTA are o mare selectivitate pentru niobiu [20, 21]. Complexul de niobiu, de culoare roşie, are absorbţie maximă la lungimea de undă de 550 nm (fig. 77), în timp ce reactivul cu atare are acest maxim la 410 nm (la



lungimi de undă mai mari absorbţia lui fiind neglijabilă). La folosirea reactivului *PAR* în acest scop este necesar un control riguros al *p*H-ului (fig. 78), pentru reglarea acestuia fiind recomandabilă utilizarea acetatului de amoniu.

Durata necesară pentru dezvoltarea culorii, care în condiţii normale este de 25 minute, se măreşte la 40 minute în prezenţa EDTA. După această perioadă de timp, densitatea optică atît a reactivului cît şi a soluţiei de niobiu creşte puţin în timp.

Interferenţele pe care le produc uraniul, vanadiul şi fosforul pot fi prevenite prin separare prealabilă a acestor elemente, iar interferenţa produsă de tantal poate fi evitată prin mascare cu acid tartric. Cînd se analizează roci silicatice, silicea poate fi eliminată în mod satisfăcător prin evaporarea cu acid fluorhidric şi acid sulfuric, prin procedeul uzual.

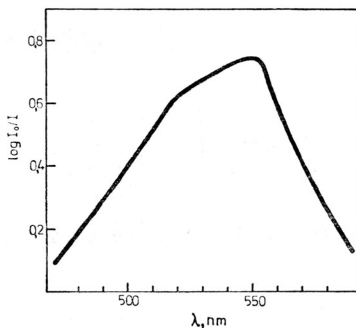


Fig. 77. Spectrul de absorbţie al complexului de niobiu cu PAR (cuve de 4 cm, 55 μg Nb/100 ml).

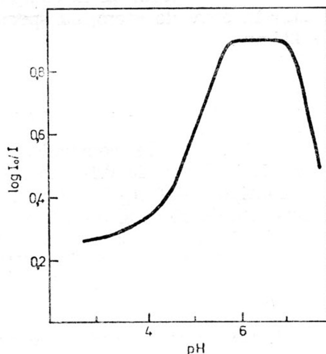


Fig. 78. Relaţia dintre densitatea optică şi *p*H la formarea complexului de niobiu cu 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR).

Niobiul prezent se poate separa ușor de excesul de fer, aluminiu și alte elemente prin precipitare din soluție sulfatică, sub un control riguros al cantității de cupferon. Vanadiul nu precipită dacă la soluție se adaugă acid sulfuros, în timp ce cuprul, uraniul, wolframul și molibdenul se îndepărtează din corpul filtrului prin spălare cu apă amoniacală diluată.

Reziduul de cupferat se calcinează într-un creuzet de silice, se topește cu puțin pirosulfat de potasiu și se extrage; complexul colorat se formează în soluție de acid tartric și CyDTA. Acest procedeu, prezentat în detaliu mai jos, a fost adaptat după cel descris de Jenkins [8] pentru determinarea niobiului din oțel moale.

Greenland și Campbell [22] au descris un procedeu mai elaborat, bazat pe utilizarea PAR, cu separarea niobiului de elementele care interferă într-o coloană schimbătoare de ioni. Pentru că această separare a niobiului nu poate fi cantitativă, se aplică o metodă de diluție izotopică.

Reactivi: *Cupferon.* Se dizolvă 6 g în 100 ml de apă, înainte de a fi utilizată. Reactivul trebuie să fie întotdeauna proaspăt și de calitate bună.

Soluție de cupferon pentru spălare. Se adaugă 1 ml de soluție de cupferon de concentrația arătată mai sus la 1 l de acid sulfuric 2 N. Se utilizează imediat după preparare.

Acid sulfuros. Apă distilată saturată cu dioxid de sulf.

Soluție de amoniac diluată. Se diluează 25 ml soluție concentrată de amoniac pînă la 500 ml, cu apă.

Soluție de acid tartric. Se dizolvă 50 g în 500 ml de apă. Se prepară, de asemenea, o soluție 1% prin diluare înainte de utilizare.

Soluție de sulfat de zinc. Se dizolvă 0,75 g sulfat de zinc heptahidratat în 250 ml de apă.

Soluție de acid ciclohexandiaminotetraacetic. Se dizolvă 6,92 g reactiv și 5 g hidroxid de sodiu în apă și se diluează la 1 l.

Soluție de hidroxid de sodiu. Se dizolvă 12 g de reactiv în 100 ml de apă.

Soluție de 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR). Se dizolvă în apă 0,295 g reactiv și 5 g de hidroxid de sodiu și se diluează la 1 l.

Soluție tampon de acetat de amoniu. Se dizolvă 40 g acetat de amoniu în apă, se adaugă 2,25 ml de acid acetic glacial și se diluează la 500 ml cu apă.

Soluție standard de niobiu de bază. Se topește o cantitate de 71,6 mg pentoxid de niobiu pur și uscat cu 2 g pirosulfat de potasiu, într-un creuzet de platină. Se dizolvă topitura în soluție de acid tartric 10% și se diluează cu soluție de acid tartric pînă la 500 ml. Această soluție conține 100 μg Nb/ml.

Soluție standard de niobiu pentru lucru. Se diluează 10 ml de soluție de bază cu apă pînă la 100 ml. Se prepară atunci

cînd se folosește. Această soluție conține 10 μg Nb/ml în 1% acid tartric.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g pulbere fină de rocă într-un creuzet de platină. Se umezește cu puțină apă și se adaugă 1 ml acid sulfuric 20 N, 1 ml acid azotic concentrat și 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune creuzetul pe o plită și se evaporă mai întîi pînă la fumegarea acidului sulfuric, apoi pînă la uscare. Se lasă creuzetul să se răcească, se adaugă 2 g pirosulfat de potasiu și se topește la un bec Bunsen pînă cînd se obține o topitură clară. Se lasă să se răcească.

Se dezagregă topitura prin încălzire cu puțină apă, apoi se transvazează soluția și eventualul reziduu într-un pahar de laborator de 250 ml. Se adaugă 12 ml acid sulfuric 20 N și se încălzește pe plită pînă cînd dizolvarea este completă. Se diluează la circa 90 ml cu apă, se adaugă 10 ml acid sulfuros și se răcește soluția (dacă este cazul în refrigerator) pînă ajunge la temperatura de 10—15°. Se precipită niobiul din soluție, împreună cu ferul care eventual este prezent, prin adăugarea a 1 g soluție de cupferon. Se introduce puțină pastă de hîrtie de filtru, se agită, se colectează precipitatul pe o bucată de hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală de 5—6 ori cu soluția de cupferon pentru spălare și de 4—5 ori cu soluție de amoniac diluat. Se dă la o parte filtratul.

Se transferă reziduul și hîrtia de filtru într-un creuzet de platină, se usucă și se calcinează reziduul la o temperatură cît mai scăzută (sub 600°), apoi se topește reziduul cu 1 g pirosulfat de potasiu. Se extrage topitura în 10 ml soluție de acid tartric 1% caldă, și se transferă într-un pahar de 100 ml cu puțină apă. Se răcește soluția la temperatura camerei, se adaugă 1 ml soluție de sulfat de zinc și 10 ml soluție de CyDTA. Controlînd cu un *p*H-metru, se reglează *p*H-ul soluției la o valoare de circa 6, adăugînd soluție de hidroxid de sodiu (circa 2—3 ml); se adaugă apoi 10 ml soluție PAR și 0,5 ml soluție tampon de acetat de amoniu. Se transvazează soluția rezultată într-un balon gradat de 100 ml și se aduce la semn cu apă. Se agită bine, se lasă să stea 40 minute, apoi se măsoară densitatea optică în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 550 nm.

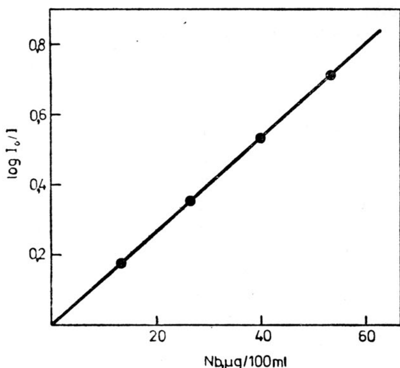


Fig. 79. Curbă de etalonare pentru niobiu folosind PAR (cuve de 4 cm; lungime de undă de 550 nm).

Etalonarea. Se preiau, în pahare de 100 ml, părți alicote de pînă la 10 ml din soluția standard de niobiu pentru lucru, care conține pînă la 100 μg Nb. Se adaugă soluție de acid tartric pentru a se ajunge

la volumul de 10 ml fiecare, apoi se continuă cum s-a arătat mai sus pentru formarea și măsurarea densității optice a complexului niobiu — PAR. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de niobiu, obținînd curba de etalonare (fig. 79).

DETERMINAREA NIOBIULUI PRIN SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Determinarea niobiului prin această metodă nu are utilizare pe scară largă datorită sensibilității ei reduse. În cazul unor probe cu conținuturi mari, de exemplu de roci granitice sau alcaline cu piroclor, se poate aplica procedeul descris de Husler [23]. În acest procedeu, proba se descompune prin evaporare într-un amestec de acid clorhidric și acid fluorhidric, ambii concentrați. Soluția de fluorură la care se adaugă ca agenți tampon de fer, aluminiu și potasiu se folosește direct pentru măsurarea absorbției, fără separarea prealabilă a niobiului. Limita inferioară a conținuturilor ce pot fi determinate prin această metodă pare să fie de ordinul a 0,02% Nb.

DETERMINAREA TANTALULUI

Reactivii care au fost sugerați pentru determinarea fotometrică a tantalului nu sînt atît de sensibili cum sînt tiocianatul sau PAR pentru niobiu. Petrovsky [22] a descris un procedeu fotometric de determinare a tantalului pentru conținuturi de tantal de 20—400 μg, bazat pe culoarea care acest element o dă cu *p*-dimetilaminofenilfluoron. Această metodă poate fi aplicată la unele pegmatite și alte roci (mai rare) cu conținuturi apreciabile de tantal, dar nu dă rezultate la roci silicatice cu conținuturi reduse.

Un procedeu întrucîtva mai sensibil a fost descris de Pavlova și Blym [25]. Acesta implică mai întîi, extracția complexului de tantal cu butilrodamină-S, urmată de determinarea fotometrică cu rodamină 6 J [26].

Spre deosebire de metodele spectrofotometrică și a spectrografiei de emisie, analiza prin activarea neutronilor termici este deosebit de sensibilă pentru acest element. Aceasta se datorează în parte faptului că secțiunea transversală pentru captarea neutronilor termici este destul de mare, iar pe de altă parte faptului că elementul are o perioadă de înjumătățire a nuclizilor care permite prepararea chimică a materialului iradiat. Procedee de determinare a tantalului din roci silicatice prin această metodă au fost descrise de Atkins și Smales [27], apoi de Morris și Olya [28].

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. RANKAMA K., *Bull. Comm. Géol. Finlande* (1944) **133**.
2. RANKAMA K., *Ann. Acad. Sci. Fenn.* (*A*) (1948) III, 13.
3. ZNAMENSKII E. B., RODIONOVA L. M. and KAKHANA M. M., *Geokhim.* (1957) (3), 267.
4. EDGE R. A. and AHRENS L. H., *Trans. Proc. Geol. Soc. S. Africa* (1963) **66**, 109.
5. BAKES J. M., GREGORY G. R. E. C. and JEFFERY P. G., *Anal. Chim. Acta* (1962) **27**, 540.
6. CHARLOT G., *Colorimetric Determination of Elements*, Elsevier, 1964, p. 315.
7. BELCHER R., RAMAKRISHNA T. V. and WEST T. S., *Talanta* (1963) **10**, 1013
8. JENKINS N., *Metallurgia* (1964) **70**, 95.
9. CHENG K. L. and GOYDISH B. L., *Talanta* (1962) **9**, 987.
10. ACKERMANN G. and KOCH S., *Talanta* (1962) **9**, 1015.
11. ALIMARIN I. P. and HSI-I HAN, *Zhur. Anal. Khim.* (1963) **18**, 82.
12. PICKUP R., *Colon Geol. Min. Res.* (1953) **3**, 358.
13. ALIMARIN I. P. and PODVAL'NAYA R. L., *Zhur. Anal. Khim.* (1946) **1**, 30.
14. FREUND H. and LEVITT A. E., *Analyt. Chem.* (1951) **23**, 1813.
15. MARZYS A. E. O., *Analyst* (1954) **79**, 327.
16. WARD F. N. and MARRANZINO A. P., *Analyt. Chem.* (1955) **27**, 1325.
17. FAYE G. H., *Chem. in Canada* (1958) **10**, 90.
18. GRIMALDI F. S., *Analyt. Chem.* (1960) **32**, 119.
19. ESSON J., *Analyst* (1965) **20**, 488.
20. BELCHER R., RAMAKRISHNA T. V. and WEST T. S., *Talanta* (1962) **9**, 943.
21. ELINSON S. V. and POBEDINA L. I., *Zhur. Anal. Khim.* (1963) **18**, 199.
22. GREENLAND L. P. and CAMPBELL E. Y., *Anal. Chem. Acta* (1970) **49**, 109.
23. HUSLER J., *Talanta* (1972) **19**, 863.
24. PATROVSKY V., *Chim. Listy.* (1965) **59**, 1464.
25. PAVLOVA N. N. and BLYUM I. A., *Zavod Lab.* (1966) **32**, 1196.
26. PAVLOVA N. N. and BLYUM I. A., *Zavod. Lab.* (1962) **28**, 1305.
27. ATKINS D. H. F. and SMALES A. A., *Anal. Chim. Acta* (1960) **22**, 462.
28. MORRIS D. F. C. and OLYA A., *Talanta* (1960) **4**, 194.

36. PLUMB

OCURENȚĂ

Cea mai amplă descriere a ocurenței și distribuției plumbului în roci magmatice, metamorfice și sedimentare aparține lui Wedepohl [1]. Valorile estimate de el (tabelul 35) sînt similare cu cele raportate de Sandell și Goldich [2] pentru roci din America de Nord. Este regretabil că valoarea dată de Wedepohl pentru granitul G-1 (26 ppm Pb) este aproximativ jumătate din cea acceptată în prezent [3]. Valorile inițiale ale conținuturilor de plumb sugerau o distribuție bimodală, cu maxime de circa 27 și 50 ppm. În prezent conținutul mediu acceptat este de aproape 50 ppm, ca urmare a îmbunătățirii metodei de analiză a erorilor [4].

Plumbul este un element calcofil, care apare în roci magmatice ca mineral primar — galena (PbS) — și ca minereu depus ulterior atît în roci silicatice cît și în roci carbonatice. Din lucrarea publicată de Sandell și Goldich [2] rezultă că plumbul poate să apară și în fracția silicatică a diferențierii (în roci silicatice), substituind potasiul, care are o rază ionică comparabilă. S-au făcut chiar corelări între conținutul de plumb al rocilor silicatice și conținuturile de potasiu și siliciu pe de altă parte.

Tabelul 35. **Conținuturile medii de plumb în unele roci**

Roci	Conținut de Pb, ppm
Ultrabazice	3
Bazice	6
Intermediare (calcalcaline)	10
Intermediare (alcaline)	12
Granodiorit	15
Granit	20
Sedimente argiloase	20
Sedimente arenacee	7
Sedimente calcaroase și dolomitice	9

Galena este cel mai important mineral și minereu de plumb. Într-un zăcămînt de minereuri se găsesc, de regulă, și alte minerale secundare de plumb, în special în zona de oxidație. Dintre acestea se menționează anglezitul — $PbSO_4$ (sulfat), cerusitul — $PbCO_3$ (carbonat) și uneori, în cantități mai mici, fosfat, vanadat, molibdat ș.a. Acest element apare, de asemenea, ca constituent important în unele minerale de uraniu, mai fiind întîlnit și în alte minerale radioactive, cum sînt euxenitul, thoritul și samarskitul.

DETERMINAREA PLUMBULUI DIN ROCI SILICATE

PROCEDEE DE SEPARARE

Majoritatea metodelor de determinare a plumbului din roci silicatice reclamă îndepărtarea silicei ca prim pas în pregătirea soluției care servește la analiză. Pentru eliminarea siliciului se folosesc, în general, amestecuri de acizi: fluorhidric cu percloric sau fluorhidric cu azotic; unii analiști au folosit chiar amestec de acid fluorhidric cu acid clorhidric. În general este evitată folosirea acidului sulfuric, probabil din cauză că sulfatul de plumb poate coprecipita cu bariu și calciu din rocile bogate în aceste elemente.

Procedeele de separare cu schimbare de ioni nu au o largă utilizare pentru separarea plumbului din roci silicatice. De notat că acest procedeu a fost aplicat de Korkisch și Keik [5] la determinarea plumbului din sedimente marine, prin eluție cu amestec de tetrahidrofuran și acid azotic dintr-o rășină puternic bazică (Dowex 1×8).

Mulți analiști preferă să facă separarea inițială a plumbului de alte elemente prezente în roci silicatice prin extracție într-un solvent. Astfel a fost descrisă extracția cu ditizonă [6], care însă prezintă dificultăți în cazul rocilor bogate în fer [7]. A mai fost propus în acest scop dietilditiocarbamatul [8], care a fost apreciat de Baskova [9] ca fiind adecvat (în urma comparării a mai multe metode de determinare a Pb din roci silicatice).

Urmele de plumb pot fi precipitate cu purtători metalici adecvați. Ca procedee au fost sugerate precipitarea sub formă de sulfură cu mercur sau cu zinc, și precipitarea ca sulfat, cu bariu. Niciunul din aceste procedee nu asigură, însă, o recuperare bună a plumbului [9] la nivelul concentrațiilor în care acesta se găsește în roci silicatice, dar ele pot constitui o bază pentru un procedeu de diluție izotopică.

Există un procedeu de separare a plumbului care nu reclamă nici eliminarea silicei, nici dizolvarea în acizi a probei de analizat, ci este bazat pe ușurința cu care plumbul poate fi sublimat sau distilat din materialul adus în stare de pulbere. Iordanov și Kocheva [10] au descris un astfel de procedeu cu sublimarea în vacuum; mai simplu este procedeul descris de Marshall și Hess [11], care implică sublimarea într-un curent de azot, la temperatura de 1 400° (sensibilitatea procedeului este de 0,01 ppm Pb).

Aplicarea spectroscopiei de absorbție atomică la determinarea plumbului din roci silicatice este limitată mai mult de sensibilitatea redusă a metodei decît de alți factori. Moldan et al. [12] au estimat că este posibilă determinarea a circa 2 ppm Pb, dacă se folosește un spectrometru cu sensibilitate rezonabilă, o flacără de hidrogen-aer și un arzător cu trei fante. Pentru a îmbunătăți rezultatele obținute, Moldan et al. au folosit un tub de absorbție de lungime mai mare, așa cum notează Rubeska [13]. Un procedeu ceva mai simplu, descris de Jenkins și Moore [14], implică

o extracție prealabilă cu dietilditiocarbamat de dietilamoniu. Recuperarea Pb este slabă dacă ferul prezent nu este redus (autorii recomandă reducerea cu acid ascorbic).

METODE DE DETERMINARE

În soluție de *acid acetic — acetat de amoniu,* plumbul are o undă polarografică de reducere bine definită la —0,61 V, ceea ce permite determinarea a cîteva micrograme de Pb, de preferință după o separare prealabilă din materialul luat în analiză. Această metodă este menționată pentru analiza rocilor silicatice dar nu este aplicată pe scară largă.

Avînd în vedere importanța determinării cantităților mici de plumb într-o varietate mare de matrice de roci, este surprinzător că se acordă atît de puțină atenție stabilirii unor noi reactivi pentru plumb. Dintre reactivii cunoscuți, ditizona prezintă o sensibilitate mai bună pentru determinări curente, iar dacă în soluție se introduc și agenți de complexare, selectivitatea este rezonabilă. Reactivul are culoare verde închis, aproape neagră. În cloroform și tetraclorură de carbon dă soluții de culoare verde, care se degradează lent cu timpul. Ditizona reacționează ușor cu un mare număr de ioni metalici din soluție, dînd complecși intens colorați (în majoritate bruni, oranj sau roșii) solubili în solvenți organici. În prezența ionilor de cianură numai ionii de plumb, bismut, taliu, staniu (II) și posibil indiu pot fi extrași ca ditizonați. Bismutul taliul staniul și indiul sînt prezenți doar în cantități foarte mici în rocile silicatice și nu par să interfere. Toate patru elementele se separă, însă, de plumb, printr-o concentrare preliminară care implică extracția complexului de plumb cu dietilditiocarbamat în soluție organică.

Soluțiile de ditizonat de plumb în tetraclorură de carbon (cel mai frecvent solvent utilizat) au absorbția maximă la lungimea de undă de 520 nm și se supun legii Beer-Lambert pînă la circa 3 ppm Pb. Concentrațiile pentru care determinarea dă rezultate bune în cazul rocilor silicatice sînt de pînă la 1 ppm Pb.

EXTRACȚIA CU SOLVENT ȘI DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ

Această metodă a fost descrisă schematic de Baskova [9] și, apoi, în detaliu de Gage [16]. Se utilizează un amestec de acid fluorhidric și acid azotic pentru eliminarea silicei, în soluție rămînînd plumbul și alți constituienți metalici. Separarea de fer și unele metale se face prin ex-

tracția complexului de dietilditiocarbamat într-un solvent organic compus dintr-un amestec de pentanol și toluen. Plumbul este trecut în soluție apoasă după agitare cu acid clorhidric diluat și se adaugă la o soluție amoniacală de ditizonă conținînd cianură de potasiu și metabisulfit de sodiu. Ditizonatul de plumb, de culoare roșie, se extrage în tetraclorură de carbon, apoi se măsoară densitatea optică a extractului la lungimea de undă de 520 nm.

Reactivi: *Amestec pentanol-toluen.* Se amestecă volume egale de pentanol și toluen. Alte dozaje ale amestecului s-au soldat cu recuperări slabe ale Pb, chiar atunci cînd s-au utilizat solvenți din care lipsea sulful. Aceste amestecuri pot fi purificate prin tratare cu suficient brom pînă cînd dau o culoare galbenă; după 30 minute de repaus, se decolorează cu soluție de bisulfit și se spală cu apă.

Soluție de citrat și bicarbonat. Se dizolvă 25 g citrat de sodiu dihidrat și 4 g bicarbonat de sodiu în apă și se diluează la 100 ml.

Dietilditiocarbamat de sodiu

Soluție amestec de amoniac-cianură-sulfat. Se amestecă 95 ml soluție de amoniac 10 M cu 5 ml soluție de cianură de potasiu conținînd 10 g la 100 ml și se adaugă 5 g metabisulfit.

Soluție de ditizonă. Se dizolvă 2 mg de reactiv solid în 100 ml tetraclorură de carbon, pură. Se păstrează în refrigerator.

Soluție sandard de plumb de bază. Se dizolvă 0,160 g azotat de plumb în apă și se diluează la 1 l. Această soluție conține 100 µg Pb/ml.

Soluție standard de plumb pentru lucru. Se diluează 10 ml din soluția de bază pînă la 1 l, cu apă. Această soluție conține 1 µg Pb/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 pînă la 1 g de rocă fin pulverizată într-o capsulă mică de platină, se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat și 5 ml acid azotic concentrat, după care se evaporă pînă la uscare. Se adaugă 5 ml acid fluorhidric și 5 ml acid azotic la reziduul uscat și se evaporă, din nou, pînă la uscare. Se umezește reziduul cu 2 ml de acid azotic concentrat și se evaporă pînă la uscare. Se repetă această evaporare cu încă două porții de acid azotic, pentru a elimina acidul fluorhidric. Reziduul uscat se înmoaie cu acid azotic apoi se clătește și se trece conținutul într-un pahar mic (v. nota 1). Se evaporă soluția de două ori, pînă la uscare, cu acid clorhidric concentrat pentru ca azotații să treacă în cloruri, se evaporă soluția de cloruri pînă cînd se obține un reziduu umed. Acest reziduu de cloruri se dizolvă în 10 ml acid clorhidric 6 N, încălzind, dacă este necesar apoi se lasă soluția să stea.

Se transferă 25 ml de soluție citrat — bicarbonat într-o pîlnie de separare și se adaugă circa 10 mg de dietilditiocarbamat. Se agită, prin răsucire, pentru a se dizolva solidul, se lasă, să stea 15 minute, apoi se adaugă 25 ml de solvent (pentanol-toluen). Se astupă pîlnia de separare, se scutură 1 minut, se lasă să se separe stratele apoi se scurge stratul inferior în paharul care conține proba de rocă dizolvată și care a fost lăsat anterior în repaus. Se agită prin scuturare, stratul organic care rămîne în pîlnie, cu două porții succesive de cîte 10 ml acid clorhidric și se dă la o parte lichidul care rezultă.

Se transvasează, apoi, în pîlnia de separare soluția în care este dizolvată roca, clătind cu cîțiva mililitri de solvent (pentanol-toluen). Se lasă să stea 15 minute, se agită, prin scuturare 2 minute, se lasă să se separe stratele și se aruncă stratul inferior apos. Stratul organic se spală cu 25 ml apă redistilată și se aruncă apa de spălare. Se extrage stratul organic cu două porții succesive de cîte 10 ml acid clorhidric, scuturînd 2 minute și respectiv 1 minut, apoi se transferă extractele acide într-un balon gradat de 50 ml. Se clătește pîlnia cu acid clorhidric 6 N, se adaugă acest lichid la soluția din balon și se diluează la volum cu acid clorhidric 6 N. Se agită bine.

Se pipetează 25 ml de amestec reactiv *amoniac — cianură-sulfat* într-o pîlnie de separare de 100 ml, curată, se adaugă 10 ml soluție de ditizonă, se astupă pîlnia și se agită, prin scuturare, timp de 1 minut. Se lasă să se separe stratele, se aruncă cel inferior, organic. Se spală stratul amoniacal, prin scuturare cu 10 ml tetraclorură de carbon și se aruncă lichidul de spălare. Se pune în pîlnia de separare o parte alicotă de soluție de rocă din balonul gradat, care conține cel mult 10 g Pb, și se extrage plumbul în soluție organică, prin scuturare timp de 2 minute cu 10 ml tetraclorură de carbon. Se scurge stratul organic inferior, se filtrează printr-o hîrtie de filtru uscată într-o celulă a spectrofotometrului și se măsoară densitatea optică la lungimea de undă de 520 nm.

Se determină, de asemenea, densitatea optică a unei soluții martor, preparată similar dar fără să conțină rocă dizolvată.

Etalonarea. Pentru etalonare se iau părți alicote din soluția standard de plumb conținînd 2—10 g Pb, urmînd procedeul complet, incluzînd extracția cu dietilditiocarbamat și, în final, măsurînd densitatea optică a fiecărui extract cu ditizonă. Se construiește diagrama relației densității optice ale extractelor și concentrațiile de plumb, obținîndu-se curbe de etalonare.

Note

1. Cantitățile foarte mici de reziduu din care rezultă, de obicei, pot fi neglijate. Cînd cantitatea de reziduu este apreciabilă, acesta trebuie colectat, topit cu carbonat de sodiu, extras cu apă și filtrat. Se aruncă filtratul. Se dizolvă reziduul în puțin acid clorhidric 0,6 N și se adaugă la soluția principală de rocă.

Pentru rocile care conțin 1 ppm plumb (sau mai puțin) se poate aplica metoda sublimării descrisă de Marshall și Hess [11]. În acest scop se folosește o cantitate de circa 20 g rocă silicatică pentru fiecare măsurătoare. Proba de analizat se pune într-un creuzet de carbon de formă înaltă, constituit din grafit cît mai pur, care în prealabil a fost curățat prin introducere în acid clorhidric concentrat, clătit, uscat și ars timp de 1 oră la temperatura de 1 300—1 400°. Această temperatură se realizează cu un încălzitor prin inducție și se măsoară cu un pirometru optic.

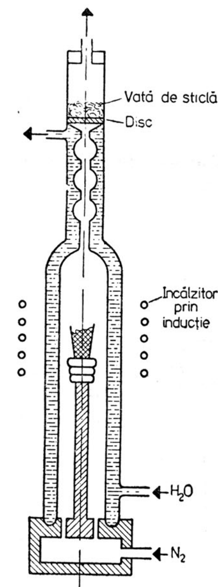


Fig. 80. Aparat pentru recuperarea plumbului prin distilare.

Aparatul pentru efectuarea determinării este schematizat în fig. 80. El constă dintr-un tub de sticlă de cuarț ce se răcește cu apă. Acest tub formează camera cuptorului și în el se introduce creuzetul de grafit în care se află proba de analiză. Creuzetul este așezat pe niște inele de cuarț, așezate, la rîndul lor pe un piedestal de grafit. Pentru extragerea produselor gazoase, inclusiv a plumbului volatilizat, din zona încălzită se folosește un curent de azot care, înainte de ieșire, este trecut printr-un disc de sticlă sinterizată de cuarț și printr-un tampon de vată de sticlă de cuarț. Plumbul se condensează pe pereții camerei, în discul și în vata de sticlă de cuarț. Marshall și Hess au încălzit timp de 1 oră probele pe care le-au analizat, dar această durată de încălzire, este probabil mai mare decît cea necesară. Unii dintre silicați tind să fiarbă excesiv, astfel că ritmul de creștere a temperaturii trebuie controlat cu atenție pentru ca topitura să nu sară din creuzet.

După răcire și demontarea aparatului, plumbul din probă, împreună cu alte metale care au sublimat pe pereții tubului, se recuperează prin spălare cu acid azotic concentrat, urmată de o clătire cu apă. Plumbul din soluția care rezultă poate fi determinat apoi fotometric, cu ditizonă, după o separare prealabilă cu dietilditiocarbamat, așa cum s-a arătat mai înainte.

Determinarea plumbului din roci silicatice nu este întotdeauna cantitativă, completă, dar urmele de plumb care rămîn pot fi determinate printr-o tehnică de diluție izotopică, ce implică adăugarea de Pb 212 la proba care se pune în creuzet înainte de a începe încălzirea. În timpul topirii s-ar produce o echilibrare, iar pierderile care se produc în acest stadiu și în cele subsecvente pot fi determinate cu ușurință.

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Metodele absorbției atomice pentru plumb s-au îmbunătățit considerabil față de vremea cînd se considera că nu sînt suficient de sensibile pentru a fi aplicate la roci silicatice. Există într-adevăr o puternică interferență de la absorbția moleculară a unei benzi largi a CaOH. Din această cauză, măsurările de fond trebuie să fie făcute întotdeauna la lungimea de undă de 217 nm.

Aici se prezintă metoda bazată pe absorbția atomică după o prealabilă separare cu schimbători de ioni, după Korkisch și Gross.

Reactivi: *Rășină schimbătoare de ioni Dowex 1×8.* Se umezesc 4 g de rășină sub formă de clorură de 100—200 mesh în cîțiva ml de acid clorhidric 2 M. Se trece într-o coloană mică de sticlă pentru a forma un strat de circa 1 cm diametru și 10 cm lungime. Se lasă să treacă 50 ml acid bromic 2 M prin coloană, pentru a transforma clorura de bromură.

Acid bromhidric 2 M. Se diluează 235 ml de acid concentrat (47%) la 1 litru cu apă.

Soluție standard de azotat de plumb. Se dizolvă 33 g de azotat de plumb — $Pb(NO)_3$ în 0,5% acid azotic și se diluează la 1 l cu acid azotic 0,5%. Această soluție conține 20,36 mg Pb/ml. Conținutul exact de Pb se poate determina prin titrare cu EDTA cînd este cazul. Se pot prepara soluții de lucru conținînd 0,2—200 ppm Pb din soluția de bază, prin diluare cu acid azotic, cînd este nevoie.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de circa 1 g de rocă fin măcinată într-o capsulă de platină, se amestecă cu apă și se adaugă 5 ml acid azotic concentrat și 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se trece capsula pe o baie de nisip sau pe o plită fierbinte și se evaporă pînă la uscare. Se adaugă 10 ml acid azotic concentrat și se evaporă din nou. Se preia reziduul în 1 ml de apă și 2 ml acid azotic concentrat, apoi se dizolvă în 20 ml acid bromhidric 2 M, lăsîndu-l să stea circa 1 oră.

Folosind pentru clătire 10 ml acid bromhidric 2 M, se transferă soluția într-un pahar mic de laborator. Se adaugă 2 g bromură de potasiu și se lasă să stea timp de cîteva ore sau peste noapte pentru ca să cristalizeze percloratul de potasiu.

Se filtrează materialul insolubil, clătind cu puțin acid bromhidric și se diluează filtratul la circa 50 ml cu acest acid. Se transferă soluția în coloana schimbătoare de ioni și se lasă să percoleze prin ea. Se spală stratul cu 50 ml acid bromhidric 2 M și se îndepărtează eluatul. Se scoate plumbul din stratul de rășină, prin eluare cu 50 ml de acid clorhidric 6 M. Se transferă soluția rezultată într-un pahar mic și se evaporă pînă la uscare pe o baie de abur, se dizolvă reziduul în 5 ml acid azotic 0,5% și, după circa 30 minute, se transferă într-un balon gradat de 10 ml și se

diluează la volum cu acid azotic 0,5%. Dacă soluția conține particule de material insolubil, se filtrează printr-o hîrtie uscată înainte de a fi aspirată într-o flacără de aer-acetilenă a unui spectrometru de absorbție atomică fixat la lungimea de undă de 283,3 nm. Se folosește o lampă cu tub catodic și instrumentul se reglează conform instrucțiunilor furnizorului.

Se prepară și o soluție reactivă martor, care se aspiră în mod similar, împreună cu soluțiile standard de plumb, care au concentrații de la 0,5 la 100 ppm Pb.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. WEDEPOHL K. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1956) **10**, 69.
2. SANDELL E. B. and GOLDICH S. B., *J. Geol* (1943) **51**, 99 and 167.
3. FLEISCHER M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1965) **29**, 1263.
4. FLANAGAN F. J., *U.S. Geol. Surv. Bull.* **1113**, p. 113, 1960.
5. KORKISCH J. and FEIK F., *Analyt. Chem.* (1964) **36**, 1793.
6. SANDELL E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience, New York, 3rd ed., 1959, p. 572.
7. THOMPSON C. E. and NAKAGAWA H. M., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1084-F, 1960.
8. MAYNES A. D. and McBRYDE W. A. E., *Analyt. Chem.* (1957) **29**, 1259.
9. BASKOVA Z. A., *Zhur. Anal. Khim.* (1959) **14**, **75**.
10. IORDANOV N. and KOCHEVA L., *Bulgar. Akad. Nauk, Izv. Khim. Inst.* (1956) **4**, 327.
11. MARSHALL, R. R. and HESS D. C., *Analyt. Chem.* (1960) **32**, 960.
12. MOLDAN B., RUBESKA I. and MIKSOVSKY M., *Anal. Chim. Acta* (1970) **50**, 342.
13. RUBESKA I., *Anal. Chim. Acta* (1968) **40**, 187.
14. JENKINS L. B. and MOORE R., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 700-D, D222 (1970).
15. IIDA C., TANAKA T. and YAMASAKI K., *Bunseki Kagaku* (1966) **15**, 1100.
16. GAGE J. C., *Analyst* (1955) **80**, 789 and (1957) **82**, 453.

37. SCANDIU, YTRIU ȘI ELEMENTE LANTANIDICE RARE

OCURENȚĂ

Elementele din grupa lantanidelor sau „pămînturilor rare“, de la lantaniu la lutețiu, sînt cu mult mai abundente decît alte elemente mai bine cunoscute, astfel că termenul „rare“ este adecvat mai curînd elementelor considerate individual, în stare pură. Această grupă de elemente este un exemplu interesant de confirmare a regulii Oddo-Harkins că „elementele cu numere atomice pare sînt mai abundente decît cele cu numere atomice impare“. Ele sînt de un interes deosebit pentru geochimiști și petrologi în interpretarea proceselor magmatice, pentru că în condițiile unei fracționări extreme o descreștere constantă a razei ionice cu creșterea numărului atomic facilitează accesul cationilor mici, ceea ce conduce la îmbogățirea topiturii reziduale în elemente mai grele.

Raza ionică a ytriului este apropiată de cea a disprosiului, ceea ce permite ca ytriul să se acumuleze împreună cu lantanide sau să fie camuflat de acestea. Starea de oxidare a magmei poate crea condiția ca unele lantanide să aibă o abundență similară, de exemplu, ceriul și europiul, care au mai mult de o stare stabilă de valență.

Există unele discrepanțe între valorile abundenței estimate de diferiți autori. Aceasta se datorește, pe de o parte, dificultății de a obține rezultate analitice sigure pentru fiecare dintre elementele lantanidice rare și pentru scandiu și ytriu, iar pe de altă parte diferențelor de conținuturi care există în rocile provenite din regiuni diferite. În tabelul 36 sînt date cîteva valori tipice ale conținuturilor în aceste elemente pentru anumite tipuri de roci. Datele sînt compilate după estimări făcute de Borisenkov [1], Taylor [2], Flangan [3], Fryklund și Fleisher [4], Fleisher [5] și alții.

În cursul evoluției magmatice, lichidele reziduale se îmbogățesc în toate elementele din grupa lantanidelor, care apar în concentrații crescute în cirstalatele mai tîrzii, în final intrînd în compoziția fosfaților, fluorurilor și mineralelor oxidice din asociațiile pegmatitice.

Geochimia elementelor din grupa pămînturilor rare a preocupat pe mulți cercetători și există un număr foarte mare de articole care

Tabelul 36. **Conținuturi tipice de Sc, Y și TR în unele tipuri de roci**

Tipuri de roci	Scandiu, ppm	Ytriu, ppm	Pămînturi rare, ppm
Ultrabazice	10		20
Bazice	40	40	50
Intermediare	20	30	
Granodiorit	10	35	
Granit	5	50	200
Argile	17	25	100
Calcare	5	15	22

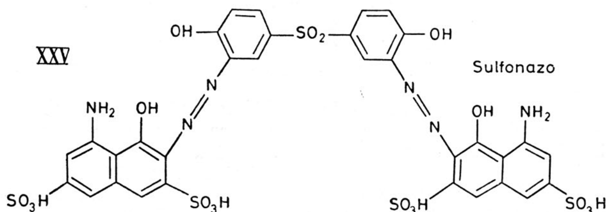
descriu lucrări executate în acest domeniu. O privire generală asupra unor aspecte din geochimia acestor elemente a fost publicată de Ahrens [6].

DETERMINAREA SCANDIULUI DIN ROCI SILICATICE

Majoritatea determinărilor scandiului din roci silicatice au fost efectuate prin metoda spectrografiei de emisie. În anii mai din urmă a fost aplicată cu succes analiza prin activarea neutronilor [7—9].

Au fost propuși mulți reactivi fotometrici pentru determinarea scandiului, dar nici unul dintre ei nu este specific; chiar cei mai selectivi dintre acești reactivi necesită separări laborioase pentru îndepărtarea elementelor care interferă. Brudz et al. [10] au examinat 14 reactivi care formează complecși colorați cu scandiul între care arsenazo, thoronul, alizarina, chinalizarina, carminul și murexidul; dintre aceștia au recomandat *sulfonazo* (fig. XXV), ca fiind un reactiv care pe lîngă o sensibilitate ridicată are o selectivitate mare penru scandiu.

Sulfonazo are culoarea roșu-închis și este ușor solubil în apă, dînd o soluție roșu-violet, care se schimbă spre roz cînd se adaugă acid clor-



hidric diluat. La *p*H 4—5,5, sulfonazo formează cu scandiul un complex stabil de culoare albastru violet solubil în apă. Acesta ca și complexul similar pe care sulfonazo îl formează cu ytriul are o absorbție apropiată de cea a reactivului, motiv pentru care măsurarea densității optice se face la lungime de undă diferită de a maximului de absorbție. Într-o soluție tampon de acetat, absorbția complexului de ytriu este asemănătoare cu aceea a reactivului și ytriul nu interferă în determinarea scandiului. Elementele care reacționează cu sulfonazo și interferă în determinarea scandiului sînt vanadiul, cobaltul, galiul, cuprul, indiul, uraniul (VI), aluminiul și zincul. Elementele fer, titaniu și zirconiu interferă prin hidroliză.

Procedeul de separare descris de Brudz et al. [19] comportă precipitarea cu hidroxid de sodiu pentru eliminarea aluminiului, extracția cu eter pentru eliminarea ferului și precipitarea scandiului cu tartrat de amoniu în prezența ytriului, care se adaugă. Precipitatul de ytriu-scandiu în tartrat de amoniu se calcinează pînă la starea de oxizi, se dizolvă în acid clorhidric, iar culoarea specifică pe care o dă cu sulfonazo se dezvoltă în soluție amestec de acetat și utropină (hexametilentetramină) la *p*H 5.

Un procedeu de separare întrucîtva asemănător, implicînd precipitarea sub forma unui amestec de tartrat de amoniu și ytriu, respectiv scandiu a fost descris de Belopoliski și Popov [11], care au folosit portocaliu de xilenol pentru a desăvîrși determinarea fotometrică. Shimizu [12] a folosit reactivul arsenazo pentru determinarea scandiului din roci silicatice, după o prealabilă separare bazată pe schimbul atît de cationi cît și de anioni. Aceeași separare a fost efectuată de Shimizu și Momo [13], folosind 4-(2-tiazolil) rezorcinol ca agent fotometric.

Un procedeu mai simplu de separare, descris de Galkina și Strelitsova [14], constă din extragerea scandiului într-o soluție de izobutanol a acidului butiric, în prezența acidului sulfosalicilic. Determinarea se încheie cu măsurarea fotometrică, folosind arsenazo III.

DETERMINAREA YTRIULUI DIN ROCI SILICATICE

Ytriul se determină, de regulă (ca și scandiul) prin metoda spectroscopiei de emisie. Sensibilitatea metodei este, însă mai slabă la determinarea acestui element. O anumită îmbunătățire a sensibilității se poate realiza prin concentrare printr-o metodă bazată pe schimbarea cationului, descrisă de Edge și Ahrens [15]. Ca reactivi fotometrici pentru determinarea ytriului au fost propuși albastru de metiltimol, roșu de alizarină S, thoron, violet de catechină și portocaliu de xilenol. Acești reactivi nu au selectivitatea pe care o reclamă determinarea acestui

element, astfel că mai sînt necesare cercetări înainte ca ele să poată fi aplicate la determinarea ytriului din roci silicatice.

Utilizarea spectroscopiei de absorbție atomică este descrisă pe larg în paragraful care urmează.

DETERMINAREA ELEMENTELOR LANTANIDICE RARE

Individual, elementele din această grupă se determină, de obicei, prin metode fizice, cum este spectrografia de emisie, sau prin metode chimice și fizice combinate, cum este analiza prin activarea neutronilor ori tratarea chimică, urmată de spectrografie cu radiații X de fluorescență.

Cînd se cere determinarea conținutului total global de lantanide din roci și minerale, atunci se pot folosi metode gravimetrice.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ DIN ROCI SILICATICE

Operațiile finale ale acestei determinări sînt precipitarea lantanidelor sub formă de oxalat, urmată de calcinare cu formare de oxizi micști. Majoritatea ceriului prezent va fi în starea de valență mai ridicată decît CeO_2, în timp ce reziduul cîntărit va include și thoriul eventual prezent sub formă de ThO_2 și ytriul sub formă de Y_2O_3. Dacă este necesar, ceriul și thoriul se pot separa chimic din pămînturile care rămîn și determinate individual.

Pentru ca oxalații să poată precipita, este necesar ca în prealabil lantanidele să fie separate de majoritatea celorlalți componenți existenți în roca silicatică. În acest scop se face o precipitare cu hidroxid de sodiu pentru a elimina aluminiul și elementele alcalino-pămîntoase. Urmează o precipitare cu acid fluorhidric pentru a elimina ferul, titaniul, zirconiul și alte elemente care formează cloruri solubile, apoi o clorinare pentru a elimina elementele care formează cloruri volatile (fer, titaniu, aluminiu și zirconiu).

Din combinarea acestor procedee de separare a rezultat o diversitate de metode de determinare globală a elementelor lantanidice. În majoritatea determinărilor, însă, se produc pierderi însemnate de pămînturi rare, de la 3% pînă la 25% sau mai mult. Aceste pierderi pot fi observate și corectate prin adăugarea unui izotop radioactiv al unuia sau al mai multora dintre lantanide înainte de prima separare. S-au propus să se utilizeze în acest scop Ceriu-144 și Ytriu-90, dar mai pot fi utilizați izotopi radioactivi și ai altora dintre aceste elemente. Metoda care se prezintă mai jos a fost descrisă de Varshal și Ryabchikov [16]. Proba de rocă silicatică se descompune prin evaporare cu acid fluorhidric și acid percloric prin procedeul uzual. Separarea, implicînd

precipitarea cu hidroxid de sodiu, se combină cu o clorinare înainte de precipitarea elementelor lantanidice ca amestec de oxalați.

Determinarea globală a elementelor lantanidice se poate combina cu determinarea cromului, vanadiului, clorului, bariului și zincului, descompunînd proba de analizat prin topire cu un carbonat alcalin. Ele-

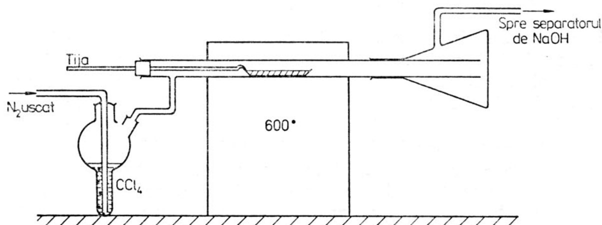


Fig. 81. Aparat pentru clorinarea reziduurilor de pămînturi rare.

mentele lantanidice se recuperează prin precipitare cu hidroxid (amoniac), după recuperarea zirconiului prin precipitare ca fosfat. Precipitatul cu hidroxid care conține fosfat se dizolvă apoi în acid fluorhidric, iar reziduul de fluorură se recuperează pentru a fi transformat în oxalați și apoi în oxizi.

Dacă nu se cere determinarea zirconiului, atunci nu se va adăuga soluție de fosfat de amoniu, iar precipitatul cu hidroxid se obține adăugînd amoniac la soluția de acid sulfuric. Acest precipitat poate fi calcinat și clorinat așa cum se arată mai jos (mod de lucru). Dacă nu se cere nici determinarea bariului, atunci reziduul obținut după extracția topiturii inițiale cu apă se dizolvă în acid clorhidric diluat, hidroxizii se precipită cu amoniu, apoi se calcinează înainte de clorinare.

Aparat. Pentru clorinare se folosește schema din fig. 81, după descrierea făcută de Iordanov și Daiev [17]. În schema intră un tub de cuarț (cu rol de cuptor) care se aduce la temperatura de 600° și o sursă care să asigure o atmosferă conținînd vapori de tetraclorură de carbon. Ca gaz purtător se poate folosi fie dioxid de carbon uscat, fie azot uscat.

Reactivi: *Soluție de hidroxid de sodiu.* Se dizolvă 40 g reactiv în apă și se diluează la 100 ml. Se păstrează în vas de polietilenă.

Soluție de hidroxid de sodiu pentru spălare. Se dizolvă 2,5 g hidroxid de sodiu în 500 ml apă. Se păstrează într-un vas de polietilenă.

Tetraclorură de carbon

Dioxid de carbon sau azot, într-un cilindru rezervor

Perhidrol 30%

Soluție de azotat de amoniu pentru spălare. Se dizolvă 10 g reactiv în 500 ml apă și se alcalinizează cu amoniac

Soluție de oxalat de amoniu. Se dizolvă 4 g oxalat de amoniu în 100 ml apă

Soluție de acid oxalic saturată

Soluție de hexametilentetramină (utropină). Se dizolvă 2,5 g reactiv în 10 ml apă

Soluție de acid oxalic pentru spălare. Se dizolvă 4 g acid oxalic în 100 ml apă și se adaugă 2 picături de soluție de hexametilentetramină.

Mod de lucru. Se cîntăresc 5 g din proba de rocă fin măcinată într-o capsulă de platină, se umezește cu apă, se adaugă 10 ml acid percloric concentrat și 40 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o plită și se încălzește pentru fumegarea acidului percloric. Se lasă să se răcească se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat și se evaporă din nou la fumegare. Se lasă să se răcească, se clătește capsula cu puțină apă și apoi se evaporă pînă la uscarea completă. Se lasă să se răcească, se umezește cu acid percloric și din nou se evaporă pînă la uscare completă. Se repetă evaporarea cu încă puțin acid percloric dar de această dată se ia capsula de pe plită fierbinte înainte ca reziduul să fie uscat complet. Se lasă să se răcească și se dizolvă perclorații umezi în circa 400 ml apă.

Dacă rămîne un reziduu, acesta se colectează cu atenție pe o bucățică de hîrtie de filtru, se spală cu puțină apă, se usucă și se calcinează într-un creuzet mic de platină. Se topește reziduul cu puțin carbonat anhidru de sodiu, se extrage cu apă, se acidizează cu puțin acid percloric diluat și se adaugă la soluția principală în care este dizolvată roca.

Se încălzește soluția cu roca dizolvată pînă la circa 60°, se adaugă soluție de hidroxid de sodiu pînă cînd se observă că nu se mai produce o precipitare, apoi se mai adaugă un exces de 10 ml. Se lasă să stea pe o plită circa 15 minute, se lasă să se răcească și se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru tare, cu porozitatea mare. Se spală precipitatul de 4—5 ori cu soluție de hidroxid de sodiu pentru spălare. Se dau la o parte filtratul și apa de spălare.

Se clătește reziduul cu apă înapoi în paharul inițial și se dizolvă ușor adăugînd 10 ml acid clorhidric concentrat. Se filtrează soluția prin hîrtia care s-a folosit la colectarea precipitatului cu hidroxid și se spală bine cu apă. Se diluează cu apă la volumul de circa 250 ml și se precipită hidroxizii, prin adăugare de soluție de amoniac concentrată, pînă cînd nu se mai observă precipitarea, apoi se mai adaugă 15 ml în exces. Se lasă paharul să stea pe o plită fierbinte timp de 30 minute și se colectează precipitatul pe o nouă hîrtie de filtru cu porozitate mare, apoi se spală de 5 ori cu soluție de azotat de amoniu pentru spălare. Se dau la o parte filtratul și apa de spălare. Se redizolvă reziduul în acid clorhidric, ca mai înainte, se reprecipită hidroxizii cu amoniac și din nou se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare.

Se transferă hîrtia și precipitatul într-un creuzet de silice, se usucă și se calcinează reziduul într-un cuptor electric la temperatura de 600°. Se lasă să se răcească și se perie reziduul de oxid într-o nacelă

de cuarț pentru calcinare. Se asamblează aparatul ca în fig. 81, dar cu nacela de calcinare în afara zonei încălzite a cuptorului, care se menține la temperatura de 600°. Se trece azot uscat (sau dioxid de carbon) prin tetraclorura de carbon și prin tubul cuptor.

Se împinge încet nacela de calcinare în zona încălzită a cuptorului, unde are loc procesul de clorinare, pînă cînd rămîne un reziduu complet alb. Aceasta se poate observa scoțînd nacela cu ajutorul tijei cu mîner care servește și la introducerea acesteia în cuptor. Timpul necesar calcinării poate dura circa 1 oră, funcție de cantitatea totală a reziduului de oxid.

Se scoate nacela din tub, se lasă să se răcească și se umezește reziduul cu apă. Se clătește și se transferă într-un pahar de 50 ml, se adaugă cîțiva ml de acid azotic concentrat și cîteva picături de perhidrol, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se dizolvă pe o plită fierbinte timp de circa 30 minute. Se ia capacul și se evaporă aproape, dar nu chiar pînă la uscare. Se lasă să se răcească, se mai adaugă cîțiva ml acid azotic concentrat și din nou se repetă evaporarea aproape pînă la uscare. Se adaugă circa 4 ml apă fierbinte la reziduu, se amestecă pînă cînd se dizolvă tot materialul solubil și se colectează reziduul pe o bucățică de hîrtie de filtru cu porozitate mică. Se spală reziduul cu puțină apă fierbinte conținînd și cîteva picături de acid azotic diluat, apoi se dă la o parte (v. nota 1).

Se colectează filtratul și lichidul de spălare (avînd un volum total de circa 7 ml) într-un pahar de 25 ml. Se încălzește amestecul pe o baie de abur și se precipită hidroxizii, adăugînd soluție de amoniac concentrată, picătură cu picătură, pînă cînd se observă că precipitarea este terminată, apoi se mai adaugă în exces 1 ml soluție. Se încălzește pe baia de abur 15 minute, apoi se colectează precipitatul pe o bucată de hîrtie de filtru. Se testează filtratul pentru calciu, adăugînd soluție de oxalat de amoniu. Dacă calciul este prezent, atunci se dizolvă precipitatul de pămînturi rare în puțin acid azotic diluat se reprecipită hidroxizii, cum s-a arătat mai înainte. Se colectează precipitatul și apa cu soluție de azotat de amoniu pentru spălare.

Se dizolvă reziduul în puțin acid azotic diluat și se filtrează prin hîrtie într-un pahar de 10 ml. Se îndepărtează acidul în exces prin evaporare pînă aproape de uscare și se dizolvă reziduul umed în 2 ml de apă. Se adaugă amoniac pentru a neutraliza ultimele urme de acid azotic și se încălzește pe o baie de abur, pentru a elimina amoniacul în exces. Se răcește, se adaugă 3 ml apă, 1 picătură soluție de hexametilentetramină și 3 ml soluție de acid oxalic. Se amestecă și se lasă să stea peste noapte. Se colectează precipitatul pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală de 4 ori cu soluție de acid oxalic de spălare. Se îndepărtează filtratul și lichidele de spălare. Se trec hîrtia de filtru și precipitatul într-un creuzet de platină cîntărit în prealabil, se usucă, se calcinează și se cîntăresc ca oxizi totali ai pămînturilor rare.

Note

1. Acest reziduu este constituit în mare măsură din silice dar poate conține o proporție apreciabilă de pămînturi rare din roca analizată. Pămînturile rare se pot recupera prin evaporare cu acid fluorhidric și acid azotic, iar soluția care rămîne se adaugă la soluția principală.

2. Dacă se adaugă trasori radioactivi la proba de rocă pregătită pentru analiză, atunci trebuie examinată de mai multe ori radioactivitatea filtratelor și a lichidelor de spălare înainte de a fi aruncate. În completarea determinării gravimetrice, oxizii pămînturilor rare trebuie topiți cu puțin carbonat de sodiu, extrași cu apă, dizolvați în acid azotic diluat și radioactivitatea lor comparată cu radioactivitatea trasorilor adăugați inițial.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ DIN ROCI CARBONATICE

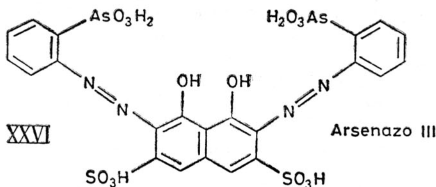
Unele roci carbonatitice conțin cantități mari de elemente din grupa lantanidelor, mai ales sub forma mineralului monazit, dar și în mineralul bastnaezit și în altele. În unele specimene s-au determinat pînă la 15% elemente lantanidice. Conținutul total de lantanide se poate determina gravimetric, aplicînd procedeele de preparare amintite mai înainte.

Fracția carbonatică din roca carbonatitică se descompune prin încălzire cu acid clorhidric diluat. Monazitul și alte minerale din reziduul insolubil se descompun prin fumegare prelungită cu acid sulfuric concentrat, după o evaporare cu amestec de acid fluorhidric și acid sulfuric. Pentru precipitarea hidroxizilor se folosește soluție de amoniac, după care aceștia se dizolvă în acid fluorhidric, rămînînd un reziduu de fluoruri care conține pămînturile rare. Acesta se descompune prin evaporare cu acid percloric, perclorații se dizolvă în acid clorhidric diluat, iar amestecul de pămînturi rare este precipitat ca oxalați, după procedeul uzual. Pentru rocile conținînd 2—15% lantanide, s-au realizat o recuperare de 97% aplicînd analiza prin diluție izotopică.

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ DIN ROCI SILICATICE

Reactivii sugerați pentru determinarea globală a elementelor lantanidice sînt roșu-S de alizarină, aluminon, oranj de xilenol, arsenazo I și III, (1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) și 4-(2-piridilazo)rezorcinol (PAR). Însă niciunul dintre aceștia nu este propriu pentru elementele din grupa pămînturilor rare, toți avînd o selectivitate slabă. Reactivul care combină cel mai bine o sensibilitate ridicată cu o oarecare selectivitate este *arsenazo III* (fig. XXVI). La un *p*H scăzut, acesta formează complecși cu un mare număr de alte elemente, între care thoriu, uraniu și zirconiu, iar la un *p*H ridicat formează complecși de fer, ytriu, pămînturi rare și alte elemente. În metoda prezentată mai jos se folosește un *p*H de 1,8—2 pentru determinarea elementelor din grupa pămînturilor rare.

Complecșii pe care îi formează ytriul și elementele lantanidice cu arsenazo III au spectre de absorbție similare cu absorbția maximă care se produce la o lungime de undă de circa 660 nm. Complexul arsenozo



III al scandiului are absorbția maximă la o lungime de undă ceva mai mare și deranjează într-o anumită măsură determinarea elementelor lantanidice. Pentru determinare se recomandă un filtru roșu de bandă largă [18].

Înainte de a putea aplica acest procedeu fotometric este necesar să se separe elementele lantanidice de toate celelalte elemente care reacționează cu arsenazo III. Separarea se poate realiza prin precipitare ca hidroxizi de amoniu, urmată de precipitarea ca oxalați, cu adăugare de calciu ca purtător. Procedeul prezentat mai jos se bazează pe cel descris de Goryushina, Savvin și Romanova [16].

Reactivi: *Soluție de perhidrol* 30%.

Soluție de azotat de amoniu de spălare. Se dizolvă 10 g reactiv în 500 ml apă și se adaugă cîteva picături de amoniac.

Soluție purtătoare de ioni de calciu. Se dizolvă 0,50 g de carbonat de calciu pur într-o cantitate minimă de acid clorhidric diluat, apoi se diluează pînă la 100 ml cu apă. Această soluție conține 2 g Ca/ml.

Acid oxalic

Soluție de acid oxalic pentru spălare. Se dizolvă 5 g acid oxalic în 500 ml apă.

Soluție tampon de clorură de potasiu. Se amestecă 80 ml acid clorhidric 0,2 N cu 250 ml soluție de clorură de potasiu 0,2 M și 670 ml apă.

Soluție de arsenazo III. Se dizolvă 0,10 g reactiv în 100 ml acid clorhidric 0,01 N.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de probă de rocă fin măcinată (v. nota 1) într-o capsulă de platină, se umezește cu apă și se adaugă 15 ml acid fluorhidric concentrat, 1 ml acid azotic concentrat și 5 ml acid sulfuric 20 N. Se pune capsula pe o plită fierbinte și se evaporă pentru a fumega acidul sulfuric. Se lasă să se răcească, se clătește capsula cu puțină apă, se adaugă 5 ml acid fluorhidric concentrat și din nou se evaporă pentru a fumega acidul sulfuric. Se lasă să se răcească, din nou se clătește capsula cu puțină apă și se evaporă de această dată pînă la eliminarea excesului de acid sulfuric cît mai complet, rămînînd un rezi-

duu umed de sulfați. Se lasă capsula să se răcească, se adaugă 10 ml apă, se zdrobește reziduul cu o baghetă de sticlă și se clătește conținutul capsulei cu circa 100 ml apă, trecîndu-l într-un pahar de laborator de 250 ml. Se adaugă 3 picături de soluție de perhidrol și 10 ml acid clorhidric concentrat, apoi se încălzește pe o plită pînă cînd se obține o soluție completă.

Dacă rămîne un reziduu, acesta trebuie colectat, spălat cu apă, uscat și calcinat într-un creuzet mic de platină, apoi topit cu puțin carbonat anhidru de sodiu. Se extrage topitura cu apă, se acidizează cu puțin acid clorhidric diluat și se adaugă la soluția în care este dizolvată roca.

Se încălzește soluția pînă aproape de fierbere, se adaugă soluție concentrată de amoniac pînă cînd se termină precipitarea hidroxizilor, apoi se mai adaugă 15 ml în exces. Se lasă precipitatul să se depună, se filtrează cît timp soluția mai este caldă, pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare, apoi se spală bine cu soluție de azotat de amoniu pentru spălare. Se dau la o parte filtratul și lichidul de spălare.

Se clătește reziduul cu circa 100 ml apă, trecîndu-l în paharul inițial, și se dizolvă prin încălzire cu 100 ml acid clorhidric concentrat. Se filtrează soluția caldă prin hîrtia de filtru folosită anterior și se spală bine cu apă. La filtrat se adaugă 10 ml soluție de calciu purtător și 1,5 g acid oxalic. Se agită se încălzește soluția pînă aproape de fierbere. Apoi se adaugă amoniac concentrat pînă cînd se aduce *p*H-ul soluției la valoarea 5, măsurată cu hîrtie-indicator. Se pune să se dizolve, timp de 1 oră, pe o plită fierbinte, apoi se dă paharul la o parte și se lasă peste noapte.

Se colectează precipitatul de oxalat pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală cu soluție de acid oxalic de spălare. Se înlătură filtratul și lichidul de spălare. Se transferă hîrtia de filtru și reziduul într-un creuzet mic de platină sau de silice, se usucă și se calcinează într-un cuptor electric la temperatura de 500°, pentru ca oxalații să se transforme în carbonați. Se lasă să se răcească și se dizolvă reziduul într-un volum mic de acid clorhidric adăugînd și cîteva picături de perhidrol. Se transvazează soluția într-un pahar de 50 ml și se evaporă pînă la uscare, pe o baie de abur. Se dizolvă reziduul de clorură în acid clorhidric 0,01 N și se diluează la volum într-un balon gradat de 100 ml, cu acid clorhidric 0,01 N.

Se transferă într-un balon de 50 ml o parte alicotă din această soluție (v. nota 2), care conține 5—30 μg elemente lantanidice, se adaugă 5 ml soluție tampon de clorură de potasiu și 2 ml soluție de arsenazo III. Se diluează la volum cu acid clorhidric 0,01 N și se agită bine.

Se măsoară densitatea optică a acestei soluții folosind un spectrofotometru echipat cu un filtru roșu. Soluția de referință se prepară din acid clorhidric 0,01 N, la care se adaugă 5 ml soluție tampon și 2 ml de arsenazo III.

Etalonarea. Curba de etalonare se poate obține proiectînd pe o diagramă densitățile optice ale soluțiilor de rocă analizată (care conțin

pînă la 30 μg/ml elemente lantanidice,) la care s-au adăugat soluție tampon și de arsenozo III, așa cum s-a arătat mai sus pentru soluția de referință. Ideal este să se folosească un amestec de lantanide din roca silicatică care se analizează, însă nici folosirea unei precipitat de elemente lantanidice rare provenite din alte roci sau chiar din alte surse nu introduce erori semnificative.

Note

1. Această cantitate este indicată pentru roci care conțin sub 500 ppm pămînturi rare (global). Ea se reduce la 0,2 g pentru roci care au concentrații mai mari de elemente lantanidice.

2. Pentru rocile bazice și pentru alte roci care conțin mult sub 100 ppm elemente lantanidice, poate apărea necesitatea de a folosi întreaga cantitate de soluție pentru determinarea fotometrică.

DETERMINAREA YTRIULUI ȘI A UNOR LANTANIDE PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Ytriul și pămînturile rare, considerate fiecare separat, nu au sensibilități similare la determinarea prin această metodă. Prezentăm o listă cu valorile sensibilităților stabilite pentru o parte dintre aceste elemente, însoțite de lungimile de undă care s-au folosit

Ytriu	5—1 500 ppm	410,24 nm
Neodium	10—3 000 ppm	492,45 nm
Samariu	20—1 500 ppm	429,67 nm
Europiu	0,2—80 ppm	459,40 nm
Disprosiu	0,4—150 ppm	421,17 nm
Holmiu	1—200 ppm	410,38 nm
Erbiu	0,5—150 ppm	400,80 nm
Thulium	0,2—80 ppm	371,79 nm
Yterbiu	0,1—15 ppm	398,80 nm

În general, valoarea inferioară a conținuturilor indicate pentru aceste elemente este de 10 ori mai mică decît limita de detecție prin această metodă. *Ceriul, gadoliniul* și *thoriul* nu prezintă sensibilități la metoda spectroscopiei de absorbție atomică, nici la cea cu emisie de flacără. *Praseodiumul,* cu toate că este mai sensibil la metoda cu emisie de flacără, nu se pretează la această determinare din cauza conținuturilor mici în care se găsește; nici măcar nu prezintă pericolul de a interfera cu neodiumul, deși are absorbția la lungime de undă apropiată (492, 459). *Terbiul* și *lutețiul,* de asemenea, nu pot fi determinate.

În metoda care se prezintă aici, lantanul se folosește ca tampon spectroscopic, adăugîndu-se în soluție înainte de măsurarea absorbției atomice.

Intrucît din totalul pămînturilor rare, *lantanul* poate reprezenta o proporție apreciabilă, conținutul de lantan a fost determinat prin spectroscopia cu flacără de emisie, apoi s-a adăugat o cantitate înainte de măsurarea absorbției atomice a celorlalte elemente din grupă, aducînd concentrația totală de lantan la 1%.

Se consideră că este puțin probabil ca slaba variație a concentrației de lantan în soluție ca urmare a adăugării unei cantități fixe din acest element să ducă la erori semnificative în determinarea lantanidelor la nivelul conținuturilor în care acestea sînt prezente în roci silicatice.

Pentru că lantanul se folosește ca tampon, el nu se determină prin spectroscopie de absorbție atomică în această schemă. Totuși, după cum s-a notat mai sus, el poate fi inclus în măsurătoarea emisiei de flacără a soluțiilor de bază de pămînturi rare, înainte de a adăuga soluția tampon.

Din cauza sensibilității reduse a elementelor lantanidice la determinarea prin această metodă, este necesar să se ia o cantitate mare de probă și să se concentreze aceste elemente într-un volum mai mic înainte de aspirare și măsurare. Pentru separarea și concentrarea pămînturilor rare, împreună cu ytriu și thoriu se fac precipitări cu fluorură, exalat (v. nota 1) și hidroxid.

Reactivi: *Soluție tampon de lantaniu.* Se dizolvă prin încălzire 5,85 g oxid de lantaniu pur (La_2O_3) în acid clorhidric diluat, se evaporă la un volum mic, se adaugă 10 ml de acid percloric concentrat și se evaporă pînă rămîne un reziduu ușor umed. Se răcește și se dizolvă în 25 ml de etanol. Se diluează pînă la 100 ml cu etanol. Această soluție conține 50 mg La/ml.

Soluție etalon de lantanide (de bază). Se dizolvă oxizii puri în acid azotic diluat, se adaugă puțin acid percloric, se evaporă nu chiar pînă la uscare completă, se dizolvă în etanol pur și se diluează la volum tot cu etanol. Soluțiile etalon (fiecare conținînd 1% lantan) vor trebui să acopere gama de soluții de lucru indicată mai sus.

Soluție de oxalat de metil. Se dizolvă 40 g acid oxalic anhidru uscat în 100 ml etanol. Se lasă să stea și, dacă este necesar, se filtrează înainte de întrebuințare.

Mod de lucru. Se cîntărește o porție suficient de mare de pulbere de rocă (v. nota 2) într-o capsulă mare (100 ml sau mai mult) de platină, se umezește cu apă și se adaugă 30 ml acid fluorhidric concentrat. Se acoperă, se încălzește pe o baie de abur, amestecînd din cînd în cînd pînă cînd se constată că matricea rocii s-a descompus complet. Se evaporă pînă la uscare, se adaugă 40 ml acid fluorhidric concentrat, se acoperă, se dizolvă pe o baie de abur apoi se colectează fluorurile precipitate pe

o hîrtie de filtru cu porozitate fină, deasupra unei pîlnii de filtrare din polietilenă și se spală cu apă fierbinte. Se dau la o parte filtratul și apa de spălare.

Se transferă hîrtia de filtru și fluorura precipitată în capsula inițială de platină, se adaugă 25 ml acid azotic concentrat, se acoperă și se încălzește pînă cînd hîrtia s-a descompus. Se evaporă pînă la uscare. Se repetă evaporarea pînă la uscare cu încă 25 ml acid azotic concentrat. Se adaugă apoi 5 ml acid azotic și 10 ml acid percloric, și cu multă grijă se evaporă pînă cînd se ajunge la un reziduu ușor umed. Se dizolvă acest reziduu în puțin acid azotic 10% conținînd circa 5% perhidrol (cu concentrația 30% volum). Dacă mai rămîne ceva reziduu, acesta se colectează pe o hîrtie de filtru și se spală bine cu acid azotic diluat conținînd cîteva picături de perhidrol. Se păstrează filtratul.

Se calcinează reziduul eventual rămas, într-un creuzet de platină, la o temperatură care să nu depășească 600°, se topește cu puțin pirosulfat de potasiu; reziduul care mai rămîne se dizolvă în acid sulfuric diluat și se adaugă la soluția de bază. Se adaugă soluția de azotat de calciu echivalentă cu circa 50 mg CaO, se încălzește pe baia de abur și, controlînd cu hîrtie indicatoare de *p*H, se ajustează *p*H-ul la 3,8 prin adăugare de amoniac. Se adaugă 10 ml soluție de oxalat de metil, încet și agitînd. Se încălzește pe o baie de abur timp de o jumătate de oră, se potrivește *p*H-ul la 2, cu amoniac, și se lasă să stea 1 oră.

Se colectează oxalații precipitați pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală cu soluție de oxalat de amoniu 0,1%. Se descompune amestecul de oxalați, prin încălzire cu 25 ml acid azotic concentrat. Se adaugă 5 ml acid percloric concentrat și se evaporă pînă cînd se ajunge la un reziduu umed (v. nota 1).

Se dizolvă reziduul în puțin acid azotic diluat și care conține puțin perhidrol, se adaugă o cantitate suficientă de clorură sau nitrat de fer pentru a rezulta 6 mg oxid feric, apoi 2 g clorhidrat de hidroxilamină. Se precipită ferul și pămînturile rare, prin adăugare de amoniac la soluția încălzită. Se potrivește *p*H-ul la valoarea 10, se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare și se spală cu soluție fierbinte de azotat de amoniu 1% care conține cîteva picături de apă amoniacală. Se dizolvă precipitatul și se descompune hîrtia de filtru prin evaporare cu acid azotic și acid percloric, cum s-a arătat mai sus. Se evaporă soluția la volum mic, se transferă într-un pahar de laborator de 20 ml și se evaporă pînă cînd rămîne un reziduu puțin umed. Se răcește într-un desicator și se dizolvă perlocrații umeziți în etanol pur. Se diluează la volum într-un balon gradat de 10 ml tot cu etanol pur, pentru a obține soluția de bază de pămînturi rare. Se determină lantanul din această soluție prin emisie de flacără la lungimea de undă de 550,13 nm.

Se prepară o soluție pentru spectroscopia de absorbție atomică, prin diluarea unei părți alicote din soluția alcoolică la volum (v. nota 3) cu etanol pur, după ce, în prealabil s-a adăugat o suficientă cantitate de soluție tampon de lantan, pentru a obține concentrația de 1% lantan

în soluția finală, și se determină absorbția prin procedeul uzual, folosind o flacără de *oxid azotos — acetilenă,* cu spectrofotometrul fixat la o lungime de undă adecvată.

Note

1. Sen Gupta recomandă o dublă precipitare a oxalaților de lantanide rare.

2. Pentru majoritatea rocilor trebuie să se ia în analiză o cantitate de cel puțin 5 g. Sen Gupta [18] sugerează folosirea unei cantități între 2 și 10 g.

3. Se pot folosi baloane gradate de 3, 5 sau 10 ml, în funcție de concentrația de lantanide la care se așteaptă.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BORISENKOV L. F., *Geokhimiya* (1959) (7), 623.
2. TAYLOR S. R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1962) **26**, 81.
3. FLANAGAN F. J., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1967) **31**, 289.
4. FRYKLUND V. C. Jr and FLEISCHER M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1963) **27**, 643.
5. FLEISCHER M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1965) **29**, 755.
6. AHRENS L. H., *Progress Sci. Tech. Rare Earths* (1964) **1**, 1 (Pergamon).
7. KEMP D. M. and SMALES A. A., *Anal. Chim. Acta* (1960) **23**, 410.
8. DESAI H. B., KRISHNAMOORTHY IYER R. and SANKAR DAS M., *Talanta* (1964) **11**, 1249.
9. HAMAGUCHI H., WATANABE T., ONUMA N., TOMURA K. and KURODA R., *Anal. Chim. Acta* (1965) **33**, 13.
10. BRUDZ V. G., TITOV V. I., OSIKO E. P., DRAPKINA D. A. and SMIROVA K. A., *Zhur. Anal. Khim.* (1962) **17**, 568.
11. BELOPOL'SKII M. P. and POPOV N. P., *Zavod. Lab.* (1964) 30, 1441.
12. SHIMIZU T., *Anal. Chim. Acta* (1967) **37**, 75.
13. SHIMIZU T. and MOMO E., *Anal. Chim. Acta* (1970) **52**, 146.
14. GALKINA L. L. and STRTL'TSOVA S. A., *Zhur. Anal. Khim.* (1970) **25**, 889.
15. EDGE R. A. and AHRENS L. H., *Anal Chim. Acta* (1962) **26**, 355.
16. VARSHAL G. M. and RYABCHIKOV D. I., *Zhur. Anal. Khim.* (1964) **19**, 202.
17. IORDANOV N. and DAIEV KHR., *Zhur. Anal. Khim.* (1962) **17**, 429.
18. GORYUSHINA V. G., SAVVIN S. B. and ROMANOVA E. V., *Zhur. Anal. Khim.* (1963) **18**, 1340.
19. SEN GUPTA J. G., *Talanta* (1976) **23**, 343.

38. SELENIU ȘI TELUR

OCURENȚĂ

Aceste două elemente prezintă multă asemănare cu sulful, iar în rocile silicatice sînt, în mare măsură, asociate cu minerale accesorii din grupa sulfurilor. Raportul Se : S, estimat de Goldschmidt [1] ca fiind de 1 : 6000 pentru rocile magmatice echivalează cu un conținut mediu de 0,09 ppm seleniu. Acest conținut concordă, în mare, cu valori obținute recent prin metoda activării neutronilor, aplicată la o serie de roci standard [2].

Conținutul mediu de telur este probabil, cu cel puțin un ordin de mărime inferior seleniului.

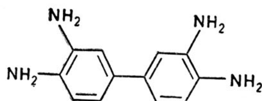
Sulfurile minerale conțin cantități întrucîtva mai mari atît de seleniu cît și de telur, ajungînd în cazuri izolate chiar la cîteva ppm.

Se cunosc multe seleniuri și telururi, mai ales ale metalelor grele (plumb, cupru, bismut, aur, argint și platină), însă sursele economice din care se extrag aceste două elemente le constituie cenușile și șlamurile anodice care provin de la extracția și prepararea minereurilor, în scopul concentrării metalelor pe care le conțin sulfurile minerale.

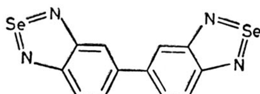
DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A SELENIULUI CU DIAMINOBENZIDINĂ

Seleniul reacționează cu 3,3′-*diaminobenzidină* (v. fig. XXVII a) dînd un compus de culoare galben intens, numit *piazselenol* (fig. XXVII b). Această reacție, descrisă de Hoste și Gillis [3] a fost aplicată la determinarea seleniului de către Cheng [4], care a folosit EDTA ca agent de mascare pentru a preveni interferența unor metale și a extras complexul în toluen, în vederea măsurării fotometrice. Soluțiile de piazselenol au maxime de absorbție la lungimi de undă de 340 și 420 nm; este preferabilă ultima valoare a lungimii de undă, pentru că

reactivul însuși absoarbe cu mult mai puțină lumină la 420 nm decît la 340 nm. Legea Beer-Lambert este respectată la concentrații de peste 5—25 μg Se în 10 ml de toluen.



XXVII Diaminobenzidină



Piazselenol

Este necesar un interval de timp de circa 30 minute pentru dezvoltarea completă a culorii, la un *p*H al soluției de 2—3, în prezența de acid formic. Pentru extracția în toluen, *p*H-ul soluției se ajustează la o valoare cuprinsă între 5 și 6.

Rapp Willigman și Patraw [5] au folosit această reacție la determinarea seleniului din roci tari (stîncoase) și roci necoezive, iar Stanton și McDonald [6] au aplicat-o la roci necoezive și sedimente. Aceste două procedee au fost adoptate pentru analiza unor probe de roci provenite din arii cu mineralizații în care este de așteptat ca conținutul de seleniu să fie cu mult mai mare decît în rocile silicatice obișnuite.

Belopol'skaya [7] a descris o metodă rapidă de determinare a seleniului din sulfuri și minerale silicatice. Metoda implică descompunerea prin încălzire cu amestec *eschka* timp de 1,5—2 ore la o temperatură de 750—800°. Extractul apos se acidizează cu acid clorhidric și se încălzește cu acid bromhidric. Apoi se adaugă acid sulfosalisilic și EDTA, după care se aduce *p*H-ul la 2—3, adăugînd soluție de diaminobenzodină. După 30 minute se ajustează din nou *p*H-ul de data aceasta între 7 și 8, și se extrage piazselenolul în toluen pentru măsurarea fotometrică.

Chan și Riley [8] au elaborat procedee de determinare a seleniului din apa marină, din organisme marine și din silicați mai sensibile decît cele cunoscute anterior constînd din: coprecipitare cu hidroxid feric, separarea de fer prin schimb de ioni și, în final, extracția compusului piazselenol în toluen.

Conținutul de seleniu care se recuperează prin acest procedeu (de obicei circa 95%) se determină adăugînd seleniu-75 în timpul descompunerii probei și comparînd activitatea soluției apoase, după terminarea separării seleniului, cu aceea al unei alicote similare de soluție activă. Această metodă este descrisă mai jos.

Blankley [9] a descris o metodă de determinare a seleniului din sticlă. Metoda implică topirea cu carbonat de sodiu, volatilizarea sub formă de tetrabromură și măsurarea fotometrică ca piazselenol. Aceasta nu este direct aplicabilă la determinarea conținuturilor mici care există în majoritatea rocilor și mineralelor silicatice, dar poate fi utilizată pentru roci din zone mineralizate care conțin cîteva ppm seleniu.

Aici se prezintă metodele elaborate de Chan şi Riley.

Aparatură. *O coloană schimbătoare de ioni.* Această constă dintr-o rășină schimbătoare de ioni, cum este Zeo-Carb 225, de 52—100 mesh, avînd formă de coloană lungă de 10 cm și cu diametrul de 1,5. Rășina se spală cu acid clorhidric N pînă cînd eluatul nu mai dă reacție pentru fer, apoi cu apa pînă cînd s-a spălat aproape tot acidul.

Cuve spectrofotometrice de 4 cm și cu capacitatea doar de cîțiva mililitri (microcuve).

Reactivi: *Soluție de diaminobenzidină.* Se dizolvă 50 mg de reactiv sub formă de hidroclorură în 10 ml apă. Se păstrează în refrigerator și se aruncă după 3 zile sau mai curînd dacă culoarea ei se închide. Reactivul este scump iar soluția este degradabilă, astfel că trebuie preparată numai în cantități mici, înainte de întrebuințare.

Soluție de EDTA. Se dizolvă 3,72 g de sare disodică a EDTA în 100 ml apă.

Soluție de acid formic 2,5 M.

Soluție purtătoare de ioni de fer. Se dizolvă 2 g clorură ferică anhidră în 100 ml apă în care s-au pus cîteva ml acid clorhidric concentrat, pentru a împiedica hidroliza.

Soluție de seleniu-75. Soluție de selenit fără purtător, diluată cu apă pînă cînd se ajunge la circa 10 000 impulsuri pe minute per ml.

Soluție standard de seleniu de bază. Se dizolvă 0,25 g de seleniu pur în 1—2 ml acid azotic concentrat și se diluează la 250 ml cu apă. Această soluție conține 1 mg Se/ml.

Soluție standard de seleniu pentru lucru. Se prepară prin diluare din soluția de bază, cu apă, înainte de folosire. Conține 2 μg Se/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 1—2 g de probă de rocă fin mămăcinată (v. nota 1) într-o capsulă de platină, se umezește cu apă și se adaugă 2 ml de soluție de seleniu-75. În același timp se transferă o parte alicotă de 2 ml de soluție activă într-o cuvă de măsurare, se evaporă pînă la uscare și se dă la o parte. La proba de analizat din capsula de platină se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat și 10 ml acid azotic concentrat, se acoperă capsula și se lasă să stea peste noapte. Se clătește capacul și se dă la o parte, iar capsula se pune pe o baie de abur, unde se evaporă conținutul pînă la uscare. Se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat și 10 ml acid azotic concentrat și se repetă evaporarea pînă la uscare. Se adaugă 5 ml acid azotic concentrat la reziduu și din nou se evaporă pînă la uscare. Se repetă această evaporare cu încă 2 porții de 5 ml acid azotic, pentru a descompune fluorurile și a elimina fluorul sub formă de acid fluorhidric.

Se umezește reziduul cu acid azotic, se clătește și se trece într-un pahar de 100 ml, apoi se evaporă pînă la uscare. Se adaugă 25 ml acid clorhidric 4 N și se fierbe încet timp de 5 minute pentru ca selenatul

să treacă în selenit. Dacă în acest stadiu rămîne un reziduu, acesta se colectează pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu apă și se combină filtratul cu lichidul de spălare. Se dă reziduul la o parte (v. nota 2).

Se diluează soluția la circa 5 l, cu apă, și se adaugă soluție diluată de hidroxid de sodiu, pentru a aduce *p*H-ul la o valoare între 3,5 și 4. Se adaugă 60 g clorură de sodiu solidă, se amestecă pentru a se dizolva, apoi în timp ce se agită se adaugă 3 ml de soluție purtătoare de fer. După aceea, se aduce *p*H-ul la o valoare între 4 și 5, adăugînd apă amoniacală diluată, se agită, apoi se lasă să stea 2 ore. Se adaugă încă 3 ml soluție purtătoare de fer, se controlează *p*H-ul și se ajustează la o valoare între 4 și 5 dacă este cazul, se agită și se lasă să stea timp de cel puțin 2 zile. Se decantează sau se scurge lichidul supernatant (de la suprafață) și se colectează precipitatul pe o bucată de hîrtie de filtru. Se spală precipitatul de hidroxid feric cu soluție diluată de azotat de amoniu și se aruncă filtratul și apa de spălare.

Se clătește precipitatul într-un pahar mic, se dizolvă în 1—2 ml de acid azotic concentrat (v. nota 3) și se dizolvă eventualele urme de reziduu de pe hîrtie. Se diluează soluția pentru a se ajunge la o concentrație acidă de 0,2N și se trece prin coloana schimbătoare de cationi. Se eluează cu 350 ml de acid azotic 0,2 N. Se combină percolatul și eluatul, se adaugă 1 ml hidroxid de sodiu 2N și se evaporă pînă aproape de uscare. Se transferă într-o cuvă de măsurare și se continuă evaporarea pînă la uscare. Se compară activitatea cu aceea a reziduului activ care s-a pus la o parte și de aici se calculează cantitatea de seleniu.

Se clătește reziduul din cuva de măsurare într-un pahar mic, se adaugă 2 ml acid formic 2,5M și 5 ml soluție de EDTA, apoi se diluează la circa 25 ml, cu apă. Se aduce *p*H-ul soluției la o valoare între 2 și 3, adăugînd acid azotic diluat sau amoniac diluat, după cum este cazul. În continuare se adaugă 2 ml reactiv de diaminobenzidină, se lasă să stea 30 minute, se adaugă amoniac diluat pentru a aduce *p*H-ul între 6 și 7 și se clătește soluția trecînd-o într-o pîlnie de separare.

Se adaugă 5 ml de toluen și se agită 3 minute. Se scurge stratul apos și se măsoară densitatea optică a extractului de toluen în microcuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 429 nm, folosind toluen pur ca soluție de referință.

Etalonarea. Se preiau alicote de pînă la 5 ml de soluție standard de seleniu (conținînd pînă la 10 μg seleniu) în pahare separate, se adaugă 2 ml acid formic 2,5M în fiecare, apoi se continuă cum s-a arătat mai înainte. Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de seleniu.

Note

1. Sedimentele marine și alte probe de roci care conțin clor solubil în apă se spală cu apă pînă cînd în apa de spălare nu se mai pot detecta ioni de clor, apoi se usucă înainte de analiză.

2. Dacă reziduul conține minerale silicatice, el trebuie retratat prin evaporare cu cantități mici de acid fluorhidric și acid azotic, așa

cum s-a arătat; reziduul rezultat se dizolvă în acid clorhidric și se adaugă la soluția principală de rocă.

3. Dacă apar dificultăți în solubilizarea completă, se adaugă 0,1 ml acid clorhidric concentrat la extractul de acid azotic.

DETERMINAREA TELURULUI

Conținuturile foarte mici de telur sînt dificil de determinat. Hanson [10] a descris un procedeu spectrofotometric bazat pe reducerea telurului la o formă coloidală, prin adăugare de soluție de clorură stanoasă. Folosind această metodă pentru determinarea telurului din materiale naturale, Anderson și Peterson [11] au determinat o limită inferioară de 0,5 ppm, folosind porții de probă de 10 g. Această concentrație este cu mult mai mare decît conținutul de telur din majoritatea rocilor silicatice.

Lovering, Lakin și McCarty [12] au determinat conținuturi de pînă la 0,1 ppm în probe de jasperoid, printr-o metodă bazată pe precipitarea indusă a aurului elementar dintr-o soluție de acid clorhidric 6N conținînd clorură de aur, clorură de cupru și acid hipofosforos. Cantitatea de aur redusă este proporțională cu cantitatea de telur prezentă [13].

Hubert [14] a determinat conținuturi de telur de ordinul a 0,005 ppm (5 ppb) măsurînd efectul catalitic asupra reducerii aurului de către acidul hipofosforic. Metoda este aplicabilă numai pentru acele materiale din care telurul poate fi eliberat prin dizolvare cu brom și acid bromhidric. Pentru izolarea și concentrarea telurului se face o extracție în metilizobutilcetonă.

DETERMINAREA SELENIULUI ȘI TELURULUI PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Deși această metodă a fost propusă pentru determinarea atît a seleniului cît și a telurului din probe de natură diferită [15, 16, 17], ea s-a dovedit a nu avea suficientă sensibilitate pentru aplicare directă la roci silicatice. Este esențial să se facă o separare prealabilă și numai atunci sensibilitatea este adecvată.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 532.
2. BRUNFELT A. O. and STEINNES E., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1967) **31**, 283.
3. HOSTE J. and GILLIS J., *Anal. Chim. Acta* (1955) **12**, 158.
4. CHENG K. L., *Analyt. Chem.* (1956) **28**, 1738.
5. RAPP G. Jr., WILLIGMAN M. G. and PATRAW J., *Proc. S. Dakota Acad. Sci.* (1964) **43**, 57.
6. STANTON R. E. and McDONALD A. J., *Analyst* (1965) **90**, 497.
7. BELOPOL'SKAYA T. L., *Tr. Vses. Nauchn.-Issled, Geol. Inst.* (1964) **117**, 85.
8. CHAU Y. K. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1965) **33**, 36.
9. BLANKLEY M., Tech. Note 131, Determination of Selenium in Glass, Brit, Glass Res. Assoc. (1970).
10. HANSON C. K., *Analyt. Chem.* (1957) **29**, 1204.
11. ANDERSON W. L. and PETERSON H. E., *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.* 6201, 1963.
12. LOVERING T. G., LAKIN H. W. and McCARTHY J. H., *U.S., Geol. Surv. Prof.* Paper 550-B, p. B138, 1966.
13. LAKIN H. W. and THOMPSON C. E., *Science* (1963) **141**, 42.
14. HUBERT A. E., *U.S., Geol. Surv. Prof. Paper* 750-B. p. B188 (1971).
15. SEVERNE B. C. and BROOKS R. R., *Talanta* (1972) **19**, 1467.
16. NAKAGAWA A. M. and THOMPSON C. E., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 600-B p. B138 (1968).
17. SEVERNE B. C. and BROOKS R. R., *Anal. Chim. Acta* (1972) **58**, 216.

39. SILICIU

OCURENȚA

După oxigen, siliciul este cel mai abundent dintre toate elementele, ajungînd la 28% din constituția rocilor care alcătuiesc litosfera [1]. Chiar cînd este prezent sub formă de urme, siliciul se raportează aproape întotdeauna ca silice — SiO_2, formă adoptată și în această carte.

Rocile silicatice au fost clasificate după diferite criterii, între care textura rocii, dimensiunile cristalelor componente, modul de punere în loc etc., dar cea mai simplă din punctul de vedere al compoziției chimice este cea bazată pe conținutul în silice (fig. 82).

Distribuția silicei în rocile silicatice a fost investigată de Richardson și Sneesby [2], care au arătat că valorile maxime corespund la două dintre cele mai răspîndite roci, bazaltul și granitul, care conțin 52,5 și respectiv 73% silice. Detaliile asupra acestui mod de distribuție au fost criticate de mulți cercetători, între care Ahrens [5] care consideră că s-au comis erori în ceea ce privește distribuția silicei în roci bazaltice și că în totalul analizelor care au stat la baza acestor calcule au fost incluse în proporții exagerate roci neobișnuite și rare. La aceasta se mai adaugă faptul că determinările gravimetrice efectuate la început (și luate în calculul conținutului mediu) sînt afectate de erori sistematice.

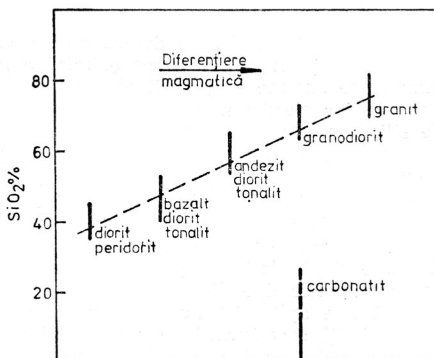


Fig. 82. Conținuturile de silice din roci magmatice.

Majoritatea rocilor silicatice conțin între 35 și 80% silice; intervalul de valori la care analistul se poate aștepta poate să fie mai mare la gresii și cuarțite, pe de o

parte, şi la carbonaţi silicioşi şi argiloşi pe de altă parte. Astfel, cuarţitele şi gresiile pot conţine pînă la 99% silice, valorile cuprinse între 90 şi 95% fiind frecvente. În timp ce conţinutul de silice al acestor roci nu prezintă mare interes pentru petrolog sau geochimist, el este important pentru studii economice, pentru că aceste roci se folosesc pe scară largă la fabricarea sticlei şi materialelor refractare, în industria sticlei şi în construcţii.

Rocile carbonatice sînt reprezentate printr-o grupă care include o gamă largă şi variată de roci magmatice (carbonatite) sedimentare şi metamorfice, ale căror conţinuturi de silice variază între circa 1% (de exemplu în unele roci din categoria celor calcaroase, cum sînt creta şi unele marne) şi 30% sau chiar mai mult în unele sedimente şi în carbonatite.

Silicea, ca atare, se prezintă în cîteva forme cristaline (cuarţ, tridimit, cristobalit, coesit) şi în stare amorfă (opal, onix, calcedonie). Cele mai răspîndite forme în care se prezintă în rocile silicatice sînt combinaţiile cu magneziu, fer, aluminiu, elemente alcaline şi alcalino-pămîntoase, sub formă de minerale silicatice complexe, cum sînt mineralele din seriile olivinei, piroxenului, amfibolului, micei şi feldspaţilor. Dintre alte minerale silicatice se menţionează feldspatoizii (nefelin, nosean, leucit, sodalit ş.a.), aluminosilicaţii (cianit, caolin, silimanit) şi o diversitate de minerale accesorii (zircon, turmalină, sfen).

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A SILICEI DIN CUARŢITE ŞI GRESII

În metoda clasică de determinare a silicei, se foloseşte un reziduu de silice, obţinut prin tratarea chimică a probei luată în analiză. Acest reziduu se supune evaporării cu un amestec de acid fluorhidric şi acid sulfuric, iar pierderea în greutate cauzată de volatilizarea tetrafluorurii de siliciu este luată ca o măsură a conţinutului de siliciu din reziduu.

De notat că în cazul rocilor bogate în silice, cum sînt cuarţitele, reziduul obţinut prin tratare chimică obişnuită poate conţine elemente, în special sodiu, în cantităţi mai mari decît cuarţitul luat în analiză. În plus, este de precizat că nu toată silicea se va colecta în reziduul de silice. Din aceste motive este mai bine să se omită etapa separării preliminare şi pierderile în greutate care se produc prin volatilizarea silicei să se determine direct din roca adusă în stare de pulbere. Această metodă este aplicabilă numai la probele cu conţinut mare de silice, la care ceilalţi constituenţi reprezintă cel mult 1—2% din total. Metoda este utilizată, totuşi, adeseori, pentru analiza nisipurilor şi gresiilor care conţin mai puţină silice; la aceste roci, erorile pot fi considerabile. Mineralele carbonatice intră rareori în componenţa acestor roci; la unele

gresii, totuşi s-a constatat că granulele componente sînt cimentate cu un material feruginos calcaros. Pierderile de dioxid de carbon care se produc în stadiul iniţial al încălzirii nu dau naştere la erori în determinarea silicei, dar prezenţa ferului feros, care se oxidează şi trece în fer feric în timpul descompunerii sulfaţilor, conduce la o eroare negativă. O eroare similară s-a constatat că apare cînd gresia conţine granule de magnetit sau ilmenit, din care ferul feros este convertit la starea de valenţă superioară. O altă sursă de erori provine de la volatilizarea metalelor alcaline dacă, aşa cum frecvent se întîmplă, gresia conţine granule de feldspat.

Reactivi: *Acid fluorhidric concentrat*
Acid sulfuric 20 N

Mod de lucru. Se calcinează un creuzet de platină de circa 30 ml curat, deasupra flăcării mari a unui arzător Meker, se lasă să se răcească şi se cîntăreşte gol. Se pune apoi în el circa 1 g rocă cuarţitică adusă în stare de pulbere şi se cîntăreşte, pentru a se stabili greutatea materialului (v. nota 1). Din nou se calcinează creuzetul deasupra arzătorului Meker, la început la flacără mică apoi la flacără mare, timp de 1 oră. Se lasă să se răcească şi se recîntăreşte creuzetul împreună cu conţinutul.

Se repetă calcinarea pînă cînd nu se mai înregistrează pierderi în greutate. Pierderea în greutate se raportează ca „pierdere la calcinare". Această pierdere se datorează oxidării ferului feros şi materiei organice, volatilizării apei, dioxidului de carbon şi altor gaze.

Se adaugă 4 picături de acid sulfuric 20N la reziduu apoi 20 ml acid cluorhidric concentrat. Se pune creuzetul pe o plită fierbinte sau pe o baie de nisip şi se elimină silicea şi acidul fluorhidric în exces, prin volatilizare prin procedeul cunoscut. Se încălzeşte lent creuzetul pe plită pentru a elimina acidul sulfuric în exces, apoi se calcinează ţinînd creuzetul la flacără mare a arzătorului Meker timp de 10 minute. Se lasă să se răcească şi se recîntăreşte creuzetul. Se repetă calcinarea pînă cînd nu se mai produc pierderi în greutate. Se determină un martor reactiv prin volatilizare în acelaşi mod, dar fără să conţină rocă dizolvată. Valoarea martor obţinută cu acid fluorhidric de grad analitic va fi cuprinsă, probabil între 0,3 şi 1 mg. Aceasta se adaugă la pierderea prin volatilizare, dînd conţinutul de silice al probei.

În foarte puţine probe mai pot rămîne granule de mineral silicatic nedescompuse. Acestea pot fi atacate printr-o a doua evaporare cu cantităţi mai mici de acid fluorhidric şi acid sulfuric.

Nota 1.

Tsubaki [4] descrie o variantă modificată a acestui procedeu, în care se adaugă 3 g acid boric la 0,5 g de probă înainte de a fi supusă calcinării la 1000°. În continuare, determinarea continuă aşa cum s-a arătat mai sus.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ DIN ROCI SILICATICE ȘI CARBONATICE

Procedeul clasic de determinare a silicei din roci silicatice a fost descris în detalii în capitolul 4. El constă dintr-o topire cu carbonat alcalin, extracție cu apă, dizolvare și deshidratare cu acid clorhidric și, în final, determinarea pierderii prin volatilizare cu acid fluorhidric. De regulă, se fac două deshidratări, iar silicea care, eventual, mai rămîne în filtrat din a doua deshidratare se recuperează din precipitatul cu amoniac.

Acest procedeu necesită foarte mult timp, în parte datorită operațiilor aferente lui, în parte din cauză că în această metodă clasică nu se poate trece la stadiile următoare ale analizei rocii decît după ce s-a realizat determinarea silicei. Aceste operații însumează 3 zile. Așa se explică eforturile considerabile care s-au făcut pentru a se găsi o cale mai bună și mai rapidă de a recupera silicea din soluția de acid clorhidric a topiturii de rocă.

Pentru deshidratarea silicei se utilizează acid sulfuric și acid percloric. Acidul sulfuric este mai eficient decît acidul clorhidric pentru această tratare, iar acidul percloric este și mai eficient dar necesită atenție pentru a evita producerea unor explozii în timpul folosirii. Cauzele acestora pot fi oxidarea puternică a materiei organice prezente în soluție sau, mai ales, incompleta eliminare a acidului percloric din hîrtia de filtru care se folosește pentru a colecta silicea deshidratată.

DETERMINAREA DIN ROCI CARBONATICE

S-a constatat că acidul percloric este deosebit de util pentru determinarea conținuturilor ridicate de silice (de la 5% în sus) din roci carbonatice.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de rocă adusă la starea de pulbere fină, într-un creuzet de platină parțial acoperit cu un capac de platină, și se calcinează puternic deasupra unui arzător Meker, timp de 30 minute (v. nota 1). Se lasă să se răcească, se umezește turta cu apă și se clătește reziduul într-o capsulă de platină (v. nota 2). Se adaugă 50 ml apă, 5 ml acid azotic concentrat și 10 ml acid percloric concentrat. Se clătesc creuzetul și capacul cu puțin acid azotic diluat și se adaugă la soluția din capsula de platină. Se pune capsula pe o baie de abur și se evaporă pînă cînd aproape toată apa a fost eliminată. Se trece apoi capsula pe o plită fierbinte sau pe o baie de nisip și se continuă evaporarea pentru a fumega acidul percloric. Se lasă să fumege lent timp

de 10 min, apoi se lasă să se răcească și se adaugă 50 ml apă. Se încălzește pentru a facilita trecerea în soluție a tuturor sărurilor solubile, apoi se colectează reziduul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică. Se spală reziduul de două ori cu acid clorhidric 0,1N, apoi de cîteva ori cu apă fierbinte. Dacă se cere, se mai pot recupera cîteva miligrame de silice din filtrat repetînd deshidratarea; dacă nu, atunci se combină filtratul și lichidul rezultat de la spălare și se păstrează pentru determinarea ferului, calciului, magneziului și altor constituenți ai calcarului.

Reziduul (sau reziduul combinat dacă s-a efectuat o a doua deshidratare) se transferă într-un creuzet de platină cîntărit și se determină conținutul de silice prin volatilizare cu acid fluorhidric, așa cum se arată la metoda clasică de analiză a silicaților (capitolul 4).

Note:

1. Dacă se cere, „pierderea la calcinare" poate fi determinată în acest stadiu. Mineralele carbonatice sînt transformate în mare parte, în oxizi în timpul calcinării, care determină de asemenea conversia mineralelor silicatice insolubile în acid în silicați de calciu solubili în acid.

2. Pentru această deshidratare a silicei cu acid percloric, unii cercetători au folosit capsule de cuarț, pahare de cuarț și de sticlă borosilicatică.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ FĂRĂ DESHIDRATARE

Înlocuirea acidului clorhidric cu acid percloric la determinarea silicei scurtează doar cu puțin durata analizei. O economie importantă de timp se realizează prin eliminarea fazei de deshidratare. Pentru a elimina această fază se adaugă gelatină la soluția acidă obținută după adăugarea acidului clorhidric la extractul apos al topiturii. Gelatina servește la coagularea silicei, permițînd ca aceasta din urmă să fie colectată și determinată prin procedeul cunoscut. Metoda se folosește de mult timp în practica industrială pentru analiza zgurei de silice, în care, însă se pune accent mai mult pe viteză decît pe acuratețe; prin aceasta analiză rămîne în soluție un procent de 2—4% silice, cantitatea exactă depinzînd de condițiile în care aceasta se efectuează și de compoziția zgurei. Această mică cantitate de silice nu este recuperabilă decît prin deshidratare după procedeul uzual, cînd o parte din ea este colectată.

Ca alternativă la procedeul adăugării de gelatină, Bennett și Reed [5] propun să se adauge agenți industriali de coagulare, cum sînt polimeri ai oxidului de etilenă. Au fost testați în acest scop mai mulți polimeri „Polyox" și s-a constatat că toți sînt eficienți în ceea ce privește coagularea silicei și evitarea etapei de deshidratare. Acest procedeu prezintă avantajele că elimină din soluție silicea pînă la conținutul de 0,5% (aceste urme de silice pot fi determinate fotometric), că oxidul de polietilenă (polietilenoxidul) introdus nu interferă în determinarea fotometrică subsecventă a ferului, titaniului sau aluminiului și că o foarte mică cantitate de bor va însoți silicea chiar cînd la carbo-

natul alcalin s-a adăugat borat pentru descompunerea probei. În cele ce urmează se prezintă procedeul descris de Bennet și Reed [5], important în toate detaliile date de autori.

Reactivi: *Amestec de topire.* Un amestec echimolecular de carbonați de potasiu și magneziu.

Acid boric

Soluție de oxide de polietilenă. Se dizolvă 0,25 g oxid coagulant de polietilenă în 100 ml apă (de exemplu polimer de oxid de polietilenă furnizat de BDH).

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g rocă silicatică în stare de pulbere într-o capsulă de platină, se adaugă 3 g din amestecul de topire și 4 g acid boric (v. nota 1). Se amestecă cu o spatulă mică și se topește lent la un arzător pînă cînd descompunerea este completă, apoi se introduce într-un cuptor electric unde se ține la temperatura de 1200° timp de 10 min. Se lasă să se răcească, se adaugă 10 ml apă și 15 ml acid clorhidric concentrat. Se acoperă și se încălzește pe o baie de abur pînă cînd topitura se descompune complet și nu se mai degajă de loc dioxid de carbon (prin control). Se dă capacul la o parte și se clătește cu puțină apă lichidul care aderă la el introducîndu-l înapoi în capsulă.

Se pune, din nou, capsula pe baia de abur și se încălzește 30 minute, apoi se amestecă în soluția care acum conține silice gelatinoasă, puțină hîrtie de filtru macerată, 5 ml soluție de oxid de polietilenă și 10 ml apă. Se lasă să stea circa 5 minute apoi se colectează reziduul pe o bucată mică de hîrtie de filtru (v. nota 2). Se spală reziduul de trei ori cu acid clorhidric 0,5N și apoi cu apă, pînă cînd filtratul nu mai conține anion de clorură. Se combină filtratul și lichidul rezultat din spălare, păstrîndu-se pentru determinarea urmelor de silice (v. pag. 49), ferului, titaniului și aluminiului. Se transferă hîrtia de filtru și reziduul într-un creuzet de platină cîntărit dinainte, se usucă, se calcinează și se determină silicea, prin evaporare cu acid fluorhidric după procedeul obișnuit (v. capitolul 4).

Note:

1. Acest fondant se recomandă pentru argile și pentru alte materiale cu conținut ridicat de silice cum sînt rocile silicioase. Pentru materiale refractare și pentru alte materiale bogate în alumină se folosesc 2 g din amestecul topit și 0,4 g acid boric, prelungind durata de topire a rocii în stadiul final pînă la 30 minute.

2. Pot apărea dificultăți la filtrare dacă soluția de oxid de polietilenă se adaugă înainte de a se produce gelificarea silicei. La materiale care conțin mai puțin de circa 30% silice, gelificarea nu se observă, dar dacă soluția în care este dizolvată proba este ținută pe baia de abur, așa cum s-a arătat, atunci se va produce polimerizarea și a acestor soluții de roci, astfel că se vor preîntîmpina dificultățile la filtrare.

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ A SILICEI DIN ROCI SILICATICE

Singura metodă titrimetrică general aplicabilă la determinarea silicei se bazează pe reacția de tip fluorură



$$Si(OH)_4+6F^-+4H^+=SiF_6^{2-}+4H_2O$$

care se produce în soluția acidă la care s-a adăugat un exces de fluorură alcalină. Pentru a aplica această reacție la roci silicatice Khalizova et al. [6] au descompus proba de rocă prin topire cu hidroxid de potasiu și peroxid de sodiu, au dizolvat topitura în apă, au acidizat-o cu acid clorhidric și au eliminat aluminiul, ferul, titaniul, calciul, magneziul și alte elemente trecînd soluția printr-o coloană conținînd o rășină schimbătoare de ioni.

Soluția trebuie să fie suficient de diluată pentru a împiedica polimerizarea silicei.

Eluatul este neutralizat la metiloranj și se adaugă în exces o cantitate dinainte stabilită de acid clorhidric. Se adaugă apoi fluorura de potasiu și clorură de potasiu iar acidul clorhidric în exces se titrează cu soluție standard de hidroxid de sodiu. Pentru a aprecia punctul final exact este necesară o anumită experiență, deși aceasta ar putea fi suplinită de folosirea unui indicator mascat.

Aparat. *Coloană schimbătoare de ioni*, de 20 cm lungime și 1,2—1,3 cm diametru, cu umplutură de rășină schimbătoare de ioni puternic acidă (KU-2).

Reactivi: *Soluție de hidroxid de potasiu* aproximativ 2,5 M.
Soluție de hidroxid de sodiu 0,25 M, standard.
Acid clorhidric 0,3 M standard.
Soluție de fluorură de potasiu. Se dizolvă 25 g fluorură normală în apă și se diluează la 100 ml.
Clorură de potasiu.

Mod de lucru. Se topește o cantitate de circa 5 g hidroxid de potasiu într-un creuzet de nichel și se lasă să se răcească. Se cîntărește apoi o cantitate de circa 0,5 g din proba de rocă silicatică adusă la starea de pulbere, care se pune pe topitură, și se adaugă aproximativ 0,5 g peroxid de sodiu. Se acoperă creuzetul cu un capac de nichel și se topește conținutul la o temperatură de 500—600° timp de 3 minute. Se răcește creuzetul introducînd partea inferioară în apă rece; apoi se pune creuzetul culcat, cu capac cu tot, într-un pahar de 250 ml. Se adaugă 100 ml apă fierbinte și se încălzește, dacă este necesar, pînă la dezintegrarea completă a topiturii. Se clătește capacul și creuzetul și se dau la o parte. Se diluează la circa 150 ml, se acoperă cu o sticlă de ceas și se adaugă, cu atenție, 15 ml acid clorhidric concentrat. În acest stadiu al analizei, soluția poate să fie tulbure, dar turbiditatea dispare prin încălzire.

Se răcește soluția, se transvazează într-un balon gradat de 250 ml, se diluează la volum cu apă și se agită bine. Această soluție diluată se

trece apoi puțin cîte puțin (cîte circa 10 ml) în coloana schimbătoare de ioni și se colectează eluatul. Prima porție de eluat de 50 ml se aruncă, și se colectează porțiile următoare, de circa 60 ml în pahare separate, de cîte 10 ml.

Cu o pipetă se transferă 50 ml din eluat într-un pahar de polietilenă sau polipropilenă și se adaugă 3 picături de soluție indicator de metiloranj. Se neutralizează adăugînd mai întîi soluție de hidroxid de potasiu 2,5 M pînă cînd se ajunge la punctul extrem roz-gălbui, apoi se adaugă soluție de hidroxid de sodiu pînă la punctul extrem galben curat. Se adaugă apoi, cu pipeta, 25 ml soluție de acid clorhidric 0,3 M și, în continuare, 5 ml soluție de fluorură de potasiu și 35 g clorură de potasiu solidă. Se agită pentru a se dizolva, se răcește într-o baie de gheață sau în refrigerator timp de 1 oră, apoi se titrează excesul de acid clorhidric cu soluție de hidroxid de sodiu 0,25 M. Se va face de asemenea o titrare pe o probă martor.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A SILICEI

Există un mare număr de articole care descriu determinarea fotometrică a silicei, dar aproape toate sînt variante la două metode de bază. Acestea sînt determinarea ca silicomolibdat galben și determinarea ca albastru de molibden la care poate fi redus complexul galben.

Complecși similari de molibdat galben, care pot fi reduși la albastru de molibden, mai pot forma elementele fosfor, arseniu, și germaniu. Însă nici arseniul nici germaniul nu sînt prezente în roci silicatice în cantități suficiente pentru a interfera iar fosfomolibdatul galben poate fi descompus prin adăugarea unuia dintre acizii tartric, citric sau oxalic (prin aceasta se previne și interferența ionului de fer).

Ca reactivi pentru reducerea silicomolibdatului galben la albastru de molibden au fost propuși clorura stanoasă, hidroxilamina, hidrochinona, acidul ascorbic, sulfatul de amoniu feros și acidul 1-amino-2-naftol-4-sulfonic. Clorura stanoasă este un agent reducător foarte puternic și este preferat datorită acțiunii sale extrem de rapide. Culorile albastre care se obțin nu sînt însă atît de stabile ca acele date de acidul 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, care, în combinație cu sulfit și bisulfit alcalin, sînt recomandate de mulți autori.

Soluțiile de silicomolibdat galben au maximul de absorbție la lungimea de undă de circa 350 nm; la o anumită scădere a sensibilității, unii autori recomandă lungimi de undă superioare. Aceasta nu este important în analiza rocilor silicatice, pentru că rareori o sensibilitate foarte bună este un avantaj.

Metodele cu albastru de molibden sînt chiar mai sensibile decît cele bazate pe complexul galben. Soluțiile care conțin albastru de mo-

libden au un maxim de absorbție la lungimea de undă de 810 nm (fig. 83), deși unii cercetători [7] recomandă o lungime de undă inferioară, de 650 nm, care ar da valori mai ușor reproductibile ale densității optime în prezența ferului.

Metoda pe care o prezentăm aici se bazează pe utilizarea albastrului de molibden și a fost aplicată de Shapiro și Barnnock [8] la determinarea silicei, ea fiind o compilație a metodelor de determinare rapidă a rocilor silicatice.

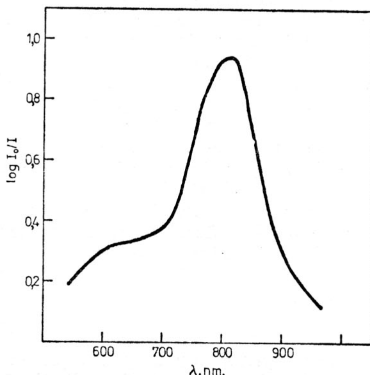


Fig. 83. Spectrul de absorbție al unei soluții de silicomolindat după reducere la albastru de molibden (cuve de 2 cm; 125 μg SiO_4).

Prezentarea metodei. O bună sensibilitate a metodei față de silice, concomitent cu prezența acesteia sub formă de component major (în multe roci silicea depășește suma restului de oxizi) constituie criterii pentru ca porția de rocă luată în analiză să fie în cantitate foarte mică. Pentru a se obține rezultate de o acuratețe mai bună trebuie să se dea atenție măsurării acestei cantități mici de probă și desfășurării analizei în continuare.

O anumită grijă trebuie să se acorde alegerii materialului silicatic care se folosește ca etalon. S-a recomandat să se folosească în acest scop probe de roci silicatice care au fost analizate anterior, însă acest procedeu are dezavantajul că orice eroare făcută în aceste analize anterioare se repetă în determinările fotometrice care se execută ulterior. Etaloanele (standardele) de roci cum sînt granitul G-1, diabazul W-1 sau feldspatul NBS, No 99 sînt materiale standard recomandate în acest scop. Alte etaloane bune sînt cuarțitul preparat în mod corespunzător, nisipul folosit la fabricarea sticlei (peste 99% silice) sau cristale de cuarț pur (peste 99,5% silice); cu acestea se pot efectua determinări exacte ale silicei prin evaporare cu acid fluorhidric, cum s-a arătat mai înainte (la Determinarea gravimetrică a silicei din cuarțite și gresii).

Reactivi: *Soluție de hidroxid de sodiu.* Se dizolvă 30 g hidroxid de sodiu (pelete) în apă și se diluează la 100 ml. Se păstrează într-un flacon de polietilenă.

Soluție de molibdat de amoniu. Se dizolvă 7,5 g molibdat de amoniu în 80 ml apă și se adaugă 20 ml acid sulfuric 9N. Se păstrează într-un flacon de polietilenă.

Soluție de acid tartric. Se dizolvă 25 g reactiv în apă și se diluează la 250 ml.

Soluție reducătoare. Se dizolvă 0,7 g sulfat de sodiu și 0,15 g de acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic în 100 ml apă, se adaugă 9 g metabisulfit de sodiu și se agită pînă cînd dizolvarea este completă. Se păstrează la rece și la întuneric într-un dulap; se prepară proaspăt după cîteva zile.

Mod de lucru. Se transferă părți alicote de cîte 5 ml soluție de hidroxid de sodiu într-o serie de 6 creuzete, cu o pipetă de polipropilenă sau, mai simplu, prin cîntărire directă cu o balanță obișnuită de laborator. Se pun cele 6 creuzete pe o plită fierbinte și se evaporă soluțiile pînă la uscare. Trebuie să se evite pierderi importante de reactiv (pierderile neînsemnate care se produc prin stropire pot fi ignorate). Se lasă să se răcească într-un desicator.

Se cîntărește o cantitate de 0,5 g pulbere de rocă și se pune peste hidroxidul de sodiu în trei dintre creuzete, apoi cîte 0,05 g de pulbere se pun în alte două dintre creuzete, iar ultimul creuzet se rezervă pentru reactivul martor. Se acoperă toate cele 6 creuzete cu capace și se trec pe o plită fierbinte fixată la temperatura sa maximă, pentru ca hidroxidul de sodiu să se topească și să favorizeze procesul de topire a rocii. Se ia, pe rînd, fiecare creuzet și se încălzește pînă la culoarea roșu închis deasupra unui arzător, timp de 5 minute, învîrtindu-l pentru ca topitura să fie omogenă (v. nota 1). Se lasă să se răcească.

Se pune fiecare creuzet, în poziție culcată, acoperit cu capacul său, în cîte un pahar mic de polipropilenă și se adaugă 100 ml apă. Se acoperă paharele cu capace de polietilenă sau polipropilenă și se încălzesc încet, pînă cînd tot materialul solubil a trecut în soluție. În continuare se tratează fiecare soluție după cum urmează.

Se clătește capacul paharului și se dă la o parte, apoi se scoate creuzetul și capacul, clătindu-l cu grijă. Folosind o baghetă cauciucată se desprind toate particulele de reziduu care aderă la creuzet și la capac și se reintroduc în pahar cu un jet fin de apă. Se pun la o parte creuzetul și capacul pentru determinarea următoare (v. nota 2). Se toarnă soluția de rocă conținînd reziduul de hidroxid de sodiu într-un pahar de 600 ml în care s-au pus dinainte 400 ml apă și 10 ml acid clorhidric concentrat. Se clătește paharul de polipropilenă și se adaugă apa de spălare la soluția principală de rocă. Dacă nu se obține o soluție clară, atunci se mai încălzește lent timp de cîteva minute pînă cînd se limpezește, apoi se răcește, se transferă într-un balon gradat de 1 l și se diluează la volum cu apă. Se amestecă bine.

Soluția acidă de rocă este satisfăcător de stabilă în vasul de sticlă, dar dacă se observă că apariția culorii întîrzie, atunci ea se transferă într-un flacon de polietilenă pentru păstrare.

Se transferă 10 ml din fiecare dintre cele trei soluții care conțin proba, din cele două soluții standard și din soluția martor, separat în baloane gradate de cîte 100 ml, se diluează fiecare la 60 ml, cu apă, se adaugă cu pipeta cîte 2 ml soluție de molibdat de amoniu, se agită pentru a se amesteca și se lasă să stea 10 minute. După exact 10 minute se adaugă cu pipeta cîte 4 ml soluție de acid tartric în fiecare balon, agi-

tînd, pentru ca să se amestece. Apoi se adaugă cîte 1 ml din soluția reducătoare, se diluează la volum cu apă, și se agită bine. Se lasă soluțiile din toate cele șase baloane să stea 30 minute sau chiar 1 oră. Se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții comparativ cu a apei, în cuve de 1 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 650 nm.

Etalonarea. Întrucît legea Beer-Lambert este respectată, media densității optice a celor două soluții etalon de rocă, după scăderea valorii soluției martor, poate să fie folosită la construirea poziției curbei de etalonare. Conținutul de silice al fiecărei porții de probă se mai poate calcula direct, cu formula

$$SiO_2\% = \frac{S_1 \times (\log I_0/I)_2 \times w_1}{(\log I_0/I)_1 \times w_2}.$$

în care w_1 și w_2 sînt greutățile soluției de probă și soluției etalon, iar $(\log I_0/I)_1$ și $(\log I_0/I)_2$ sînt respectiv densitățile lor optice; S este conținutul de silice (în procente) al soluției etalon. Se poate calcula apoi o valoare medie a conținutului de silice al probei.

Note

1. La retopirea hidroxidului de sodiu, o parte din materialul din proba de analizat poate pluti pe suprafața topiturii și să nu fie atacată de hidroxid. Cînd se întîmplă așa, se amestecă ușor topitura, pentru ca pulberea de rocă să se disperseze cît mai bine, apoi se lasă topitura să se solidifice. La o nouă retopire, materialul se va topi complet.

2. Creuzetul și capacul se spală cu acid clorhidric diluat înainte de a fi folosite pentru următoarea determinare.

3. Metoda descrisă aici pentru determinarea silicei din roci silicatice poate fi aplicată direct și rocilor carbonatice.

Pentru analiză se cîntărește o cantitate de pînă la 0,2 g, iar analiza se execută ca și pentru rocile silicatice. Ca standard (etalon) de referință se folosește o rocă silicatică.

DETERMINAREA SILICEI PRIN METODA GRAVIMETRICĂ COMBINATĂ CU MĂSURAREA FOTOMETRICĂ

Precizia determinării fotometrice a silicei este controlată, în mare măsură, de limitările inerente ale spectrofotometriei.

Determinările fotometrice nu pot fi, prin natura lor, atît de precise ca acele efectuate prin metode gravimetrice bine puse la punct, deși există, evident posibilitatea unor erori sistematice la ambele metode. În scopul combinării avantajelor și evitării dezavantajelor celor

două metode Jeffery și Wilson [7] au propus o nouă metodă, bazată pe o singură deshidratare cu acid clorhidric, rezultînd o fracție majoră de silice ca reziduu insolubil și o fracție minoră în filtrat, care poate fi determinată fotometric. În plus, întrucît prin aceasta determinarea fotometrică se execută pe o cantitate mică de probă (2—8 mg, ceea ce echivalează cu mai puțin de 1% din compoziția rocii), acuratețea limitată, caracteristică metodelor fotometrice, nu mai este restrictivă.

Un dezavantaj care apare în acest procedeu este că în filtratul care rezultă din colectarea fracției majore a silicei, toate elementele care rămîn apar într-o concentrație crescută în raport cu silicea. În această situație, elemente care în mod obișnuit nu sînt prezente în cantități care să producă interferență se pot concentra pînă la sau chiar peste acest conținut critic. Astfel, s-au constatat interferențe ale titaniului și fosforului, deși prezența pînă la conținutul de 5% TiO_2 în materialul care se analizează nu are un efect semnificativ, iar P_2O_5 poate fi tolerat pînă la conținutul de 10%.

Fluorul în conținuturi-urme nu interferă, însă dacă este prezent în cantități însemnate poate conduce la pierderea unei părți din silice prin volatilizare în timpul deshidratării, ca și în cazul metodei clasice de determinare a silicei.

Reactivi: *Soluție de molibdat de amoniu.* Se dizolvă 10 g molibdat de amoniu în apă amoniacală diluată N și se diluează la 100 ml cu amoniac N.

Soluție de acid oxalic. Se dizolvă 10 g în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție reducătoare. Se dizolvă 0,15 g de acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, 0,7 g sulfit anhidru de sodiu și 9 g metabisulfit de sodiu în 100 ml apă. Se prepară din nou în fiecare lună.

Mod de lucru. Detalii complete privind topirea rocii silicatice, dizolvarea topiturii, deshidratarea silicei și determinarea prin volatilizare cu acid fluorhidric sînt date în capitolul 4. Această parte a metodei va fi prezentată aici numai în rezumat.

Se topește 1 g din materialul care se analizează cu 5 g carbonat anhidru de sodiu într-un creuzet de platină și se dizolvă topitura cu apă. Se acidizează cu acid clorhidric concentrat, adăugînd circa 10 ml în exces, și se evaporă pînă la uscare, într-o capsulă mare de platină. După uscarea completă se adaugă încă 10 ml acid clorhidric concentrat și suficientă apă pentru a dizolva tot materialul solubil. Se colectează tot reziduul pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală bine cu apă fierbinte, și se determină fracția majoră de silice, după procedeul uzual. Se colectează filtratul și fluidul rezultat de la spălarea reziduului de silice într-un balon gradat de 200 ml și se diluează la volum cu apă.

Cu o pipetă, se transferă 5 ml din această soluție într-un balon gradat și se adaugă 10 ml de apă. Apoi se adaugă 1 ml soluție de molibdat de amoniu și se lasă să stea 10 minute pentru ca să se formeze

complexul de silicomolibdat. După exact 10 minute, se adaugă 5 ml soluție de acid oxalic, se rotește ușor balonul pentru a se amesteca conținutul, apoi se adaugă imediat 10 ml soluție reducătoare. Se diluează această soluție la volum cu apă, și se lasă să stea cel puțin 30 minute (de preferință 1 oră), apoi i se măsoară densitatea optică în cuve de 2 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 650 nm.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de soluție standard de silicat conținînd pînă la 200 μg silice în baloane gradate de 100 ml separate, se diluează la 15 ml cu apă și se adaugă 1 ml acid clorhidric 3N în fiecare. După aceea, se adaugă 1 ml soluție de molibdat de amoniu în fiecare, se lasă să stea 10 minute, apoi se reduce silicomolibdatul la albastru de molibden, cum s-a arătat mai înainte. Se diluează fiecare soluție la volum, cu apă, și se măsoară densitatea optică în cuve de 2 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 650 nm. Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de silice. Întrucît curba de etalonare este o linie dreaptă care trece prin origine, pentru etalonarea care urmează se poate folosi o singură metodă.

DETERMINAREA SILICEI PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Deși s-au făcut încercări de a determina silicea prin această metodă la scurt timp de la introducerea generală a spectrofotometrelor cu absorbție atomică în laboratoarele de analiză a rocilor, rezultatele obținute erau slabe atît ca acuratețe cît și ca precizie. O anumită îmbunătățire s-a realizat cu introducerea arzătorului cu flacără de oxid nitros de temperatură mai ridicată, cînd s-a observat și o independență relativă față de interferența altor elemente la concentrațiile existente în roci. Cu toate acestea s-a raportat conținuturi considerabil mai mari [9] și considerabil mai mici [10] decît cele reale, probabil din cauza unor greșite aprecieri ale chimiei siliciului în soluțiile de rocă folosite pentru determinare.

Rezultate bune au obținut Van Loon și Parissis [9], folosind o tehnică de descompunere similară cu cea recomandată de Ingamells [11].
Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,2 g din roca adusă în stare de pulbere într-un creuzet mic de platină și se amestecă cu 1 g de metaborat de litiu. Se topește la temperatura de 1000° timp de 30 min, se agită prin răsucire și se introduce creuzetul în poziție verticală într-un pahar de 100 ml care conține 25 ml acid azotic diluat (1+24). Menținînd creuzetul în poziție verticală, se adaugă încă 50 ml acid azotic diluat și se agită fără să se încălzească, pînă cînd dizolvarea este completă. Se trece soluția într-un balon gradat de 250 ml și se diluează la volum, cu acid azotic diluat.

Se măsoară absorbția, pulverizînd soluția într-un spectrofotometru de absorbție atomică, folosind o flacără de oxid azotos — acetilenă la lungimea de undă de 251,6 nm. Se măsoară, de asemenea, absorbția soluțiilor standard de silice, preparate similar din silice pură pentru a se face etalonarea.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry,* Oxford, 1954.
2. RICHARDSON W. A. and SNEESBY G., *Min. Mag.* (1922) **19**, 303.
3. AHRENS L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1964) **28**, 271.
4. TSUBAKI I., *Bunseki Kagaku* (1967) **16**, 610.
5. BENNETT H. and REED R. A., *Analyst* (1967) **92**, 466.
6. KHALIZOVA V. A., ALEKSEEVA A. YA. and SMIRNOVA E. P., *Zavod. Lab.* (1964) **30**, 530.
7. JEFFERY P. G. and WILSON A. D., *Analyst* (1960) **85**, 478.
8. SHAPIRO L. and BRANNOCK W. M., *U.S. Geol. Surv. Circ.* 165, 1952, *Bull.* 1036-C, 1956 and *Bull.* 1144-A, 1962.
9. VAN LOON, J. C. and PARISSIS C. M., *Anal. Lett.* (1968) **1**, 519.
10. KATZ A., *Amer. Mineral.* (1968) **53**, 283.
11. INGAMELLS C. O., *Analyt. Chem.* (1966) **38**, 1228.

40. STANIU

OCURENȚĂ

Multe dintre lucrările vechi asupra ocurenței staniului în roci silicatice au fost dezavantajate de lipsa unei metode adecvate de analiză, respectiv a unei metode suficient de sensibilă. Unul dintre primele studii sistematice ale geochimiei staniului efectuat de Onishi și Sandell [1] s-a bazat pe determinarea printr-o metodă colorimetrică [2]. Studii ulterioare, efectuate de Barsukov [3], apoi de Hamaguchi et al. [4] au calculat valori similare pentru conținuturile de staniu din roci silicatice. În tabelul 37 sînt date valorile medii pentru unele tipuri de roci.

Tabelul 37. **Conținuturile medii de staniu ale unor roci magmatice**

Tipul de rocă	Conținut Sn, ppm
Granit	3,6
Intermediară	1,5
Bazică	0,9
Ultrabazică	0,35
Argile coesive	6

Valori de aceleași ordine, — ceva mai ridicate, au fost estimate de Durasova [5], care distinge două tipuri de granitoide intermediare, unele bogate în staniu (valoarea medie 8,5 ppm) și altele sărace în staniu (media conținuturilor 3,3 ppm); cele bogate în staniu provin, probabil, din asimilarea unor sedimente stanifere.

Studiile geochimiei staniului fac referiri la un „factor regional“, adică la ocurența rocilor granitice cu conținuturi ridicate de staniu în ariile în care se găsesc zăcăminte de staniu. Aceste roci au, de regulă, conținuturi de 15—30 ppm; în unele districte au fost determinate conținuturi de 400 ppm și chiar mai mari.

Ahrens și Leibenberg [6] afirmă că staniul este închis, cel puțin parțial, în rețeaua cristalină a mineralelor de mică; se pare, însă, că cea mai mare parte a conținutului de staniu din unele roci silicatice se prezintă sub formă de casiterit, ca mineral accesoriu. Acest mineral este larg dispersat în anumite grupe de granite, sub formă de granule de dimensiuni foarte mici. În pegmatite, el se prezintă în granule mai mari și poate fi acompaniat de minerale ale altor elemente mai rare, cum sînt tantalul și litiul.

CONSIDERAȚII ASUPRA DETERMINĂRII STANIULUI

La concentrațiile în care se găsește în roci silicatice obișnuite, metodele absorbției atomice, flamfotometrică și polarografică nu sînt suficient de sensibile nici chiar pentru detectarea prezenței staniului. Se pot folosi metode spectrofotometrice, dar unele dintre cele descrise în literatura de specialitate nu sînt aplicabile la rocile care conțin sub 1% ppm Sn. Cînd se cere o sensibilitate superioară, se recomandă analiza activării neutronilor [7].

DESCOMPUNEREA PROBEI

Rocile care conțin atomi în rețeaua cristalină a silicaților nu ridică probleme speciale la descompunerea probei. Astfel de probe se pot descompune prin evaporare cu acid fluorhidric și cu unul dintre acizii sulfuric sau percloric, după procedeul uzual. Reziduul poate fi topit cu pirosulfat de potasiu, iar topiturile obținute se dizolvă în acid fluorhidric sau acid sulfuric.

Cînd roca conține particule discrete de casiterit, dizolvarea este considerabil mai dificilă. Aceasta din cauza nereactivității casiteritului cu acizi și fondanți acizi, precum și datorită dificultății de a transfera granulele foarte fine de casiterit neatacate dintr-un vas în altul, în scopul descompunerii fazei silicatice cu acid fluorhidric. Aceste granule se descompun cu ușurință prin topire cu peroxid de sodiu, dar, din cauza atacului vaselor de platină, procedeul nu se poate utiliza direct după volatilizarea silicei cu acid clorhidric. Încercările de a amesteca reziduul uscat cu peroxid de sodiu și de a sinteriza la 500° nu au condus la descompunerea completă a casiteritului rezidual.

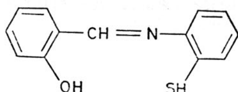
Topirea probei de rocă cu un amestec de carbonat de sodiu și sulf face ca tot staniul prezent să treacă într-o tiosare, din care acesta se recuperează, împreună cu alte metale grele, ca sulfură. Acest procedeu a fost utilizat de Popov [8] la determinarea staniului din roci și minereuri de staniu, dar nu este adecvat pentru roci care conțin cantități foarte mici de staniu.

Unul dintre cele mai simple procedee de descompunere a casiteritului din probele de roci este calcinarea cu iodură de amoniu. Acest procedeu a fost utilizat în prospectarea geochimică a staniului [9] și la determinarea staniului din roci silicatice [10]. În forma ei cea mai simplă, proba se amestecă intim cu iodură de amoniu, se transferă într-o eprubetă de borosilicat și se calcinează deasupra unui arzător cu gaz. Întrucît încercările de recuperare cantitativă a staniului din tonalitul T-1 nu au dat rezultate, a fost necesară punerea la punct a unei variante mai elaborate a acestei descompuneri [11]. Aparatul care se folosește în acest scop este schițat în fig. 84, iar procedeul aplicat consta din următoarele operații:

Se adăugau 5 ml acid fluorhidric concentrat și 0,5 ml acid sulfuric concentrat la 0,5 g de probă de analizat, într-un creuzet mic de platină, iar silicea era eliminată prin evaporare pînă la uscare. Reziduul se amestecă cu 0,25 g iodură de amoniu, iar creuzetul se introducea într-un tub de silice, așa cum se arată în fig. 84. Tubul se încălzea pînă cînd capăt culoarea roșu închis și se menținea această temperatură 5 minute. După răcire reziduul era extras prin încălzire cu acid clorhidric 6 N. Pereții tubului și derivațiile reci ale aparatului se spală cu acid clorhidric 6 N cald, iar lichidele rezultate din spălare se combinau cu extractul acid. Iodul liber se elimina cu acid ascorbic, iar staniul prezent în soluție era determinat cu salicilidenamino-2-tiofenol (fig. XXVIII).

XXVIII

Salicilidenamino-2-tiofenol



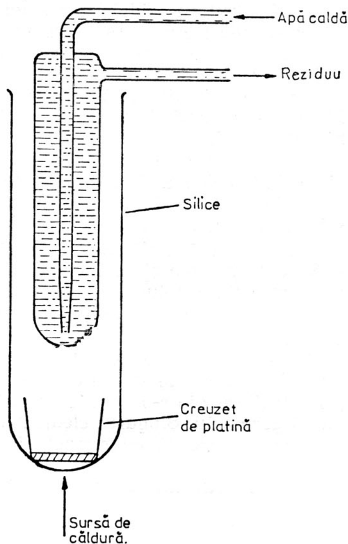


Fig. 84. Aparat pentru descompunerea rocilor silicatice conținînd casiterit.

Deși acest procedeu de descompunere a granulelor de casiter din roci silicatice conduce la recuperarea mai bună a staniului decît procedeul simplu de descompunere, în unele cazuri recuperarea era foarte slabă, iar cauzele nu au fost explicate încă.

Agterdenbos și Vlogtman [12] au atras atenția asupra prezenței staniului în rețelele silicaților, precum și sub formă de casiterit ca mineral accesoriu. Cînd proba este calcinată cu iodură de amoniu, numai staniul din casiterit trece în iodură de staniu(II), iar staniul încorporat în rețeaua cristalină rămîne neatacat. Dacă matricea silicatică se distruge cu acid fluorhidric și acid mineral, atunci conținutul de staniu devine disponibil pentru a trece în iodură.

SEPARAREA STANIULUI

Huffman și Bartel [13], apoi De Laeter și Jeffery [14] au descris separarea staniului prin metoda schimbătorilor de ioni. Primii au utilizat o formă de oxalat a unei rășini schimbătoare de ioni și au absorbit

staniul dintr-o soluție conținînd acid clorhidric și acid oxalic. Staniul a fost recuperat prin eluție cu acid sulfuric diluat. Ceilalți doi cercetători au folosit forma de clorură de rășini și au absorbit staniul din soluție de acid clorhidric 6M. Nichelul și cobaltul au fost eluate cu acid clorhidric 3M, ferul cu acid M, iar staniul cu acid 0,1 M. În această variantă se recomandă o a doua separare cu schimbători de ioni.

O separare asemănătoare, cu schimbători de ioni în mediu acid 6M a fost descrisă de Smith [15] într-o metodă destinată determinării urmelor de staniu din roci tari, sedimente și roci sedimentare necoezive. Metoda se aseamănă cu cea de mai jos, dar se bazează pe folosirea fenilfluoronului.

Un procedeu cu selectivitate superioară de recuperare a staniului din soluții acide a fost descris de Ross și White [16]. Acesta implică extracția complexului de staniu cu oxid tris-(2-etilhexil)fosfinic într-o soluție de ciclohexan.

Extracția iodurii stanice în nitrobenzen a fost descrisă de Gilbert și Sandell, precum și de Tanaka [18], iar Newman și Jones [19] au efectuat extracția în toluen.

Bromura stanică este deosebit de volatilă. Plecînd de la aceasta, Onishi și Sandell au folosit o metodă de separare a staniului bazată pe distilarea din soluție de acid bromhidric, în scopul determinării conținuturilor reduse de staniu din roci silicatice. Mai întîi au fost eliminate prin distilare dintr-o soluție de acid clorhidric elementele arseniu, stibiu și germaniu. Singurul element care însoțește staniul în distilarea din bromură și care dă interferență în determinare a fost seleniul.

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ

Reactivii recomandați pentru determinarea staniului sînt cacothelina, galeina, 8-hidroxichinolina, hematoxilina, dietilditiocarbamatul, fenilfluoronul, ditiolul, violetul de metil, violetul de catechol și salicilidenamino-2-tiofenol. Niciunul dintre aceștia nu este ideal, deși fiecare își are susținători. Dintre ei, ditiolul s-a dovedit a avea mai multă utilitate decît ceilalți enumerați mai sus, datorită, în principal, ușurinței cu care poate fi identificat complexul roșu pe care reactivul îl formează cu staniul. Dar, ca și în cazul celorlalți, culoarea este prezentă numai în soluție coloidală. Încercările de a extrage complexul de staniu în soluție organică au condus la stabilirea sensibilității și dispariția culorii roșii caracteristice.

Pentru determinări fotometrice complexul se dispersează în soluție amoniacală, în care se pot detecta aproximativ 3 μg de staniu. Pentru comparații vizuale, limita de detecție este în jur de 0,5 μg, ceea ce permite determinarea a 0,5 ppm atunci cînd se ia în analiză o porție de probă de 1 g.

Unul dintre cei mai buni reactivi pentru staniu este salicilidenamino-2-tiofenol [20]. Acesta se prepară ușor și dă un complex de culoare galbenă cu staniul, care poate fi extras în unul dintre numeroșii

solvenți organici pentru măsurări fotometrice (de preferință xilenul). Densitatea optică maximă apare la lungimea de undă de 415 nm (fig. 85), iar legea Beer-Lambert este valabilă pînă la aproximativ 45 g Sn în 10 ml de xilen (fig. 86). Coeficientul molar de extincție este de aproximativ 15 000, ceea ce permite ca reactivul să poată fi utilizat pentru determinarea conținuturilor mici de staniu care se găsesc în roci silica-

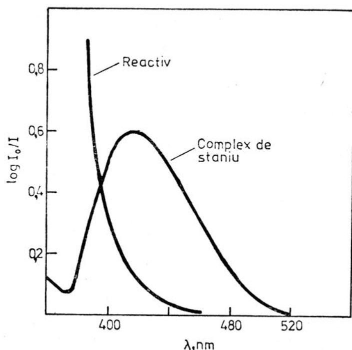


Fig. 85. Spectrul de absorbție al complexului de staniu cu salicilidenamino-2-thiofenol.

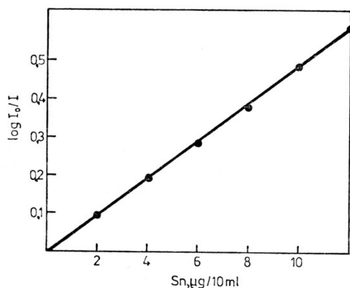


Fig. 86. Curbă de etalonare pentru staniu cu salicilidenamino-2-tiofenol.

tice. Aplicarea directă a procedeului, folosit și la analiza minereurilor metalifere, a condus la recuperări eronate; de aceea este necesar să se facă în prealabil o separare și o concentrare.

Există unii coloranți care formează complecși colorați cu staniul, între care violetul de metil și violetul de catechol. Complecșii astfel formați sînt solubili în apă, ceea ce face ca operațiile să fie mai simple decît în cazul în care se utilizează reactivi cum sînt ditiolul și fenilfluoronul, care dau sisteme coloidale.

DETERMINAREA STANIULUI DIN ROCI SILICATICE

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU VIOLET DE CATECHOL

În procedeul care se prezintă mai jos, silicea este eliminată prin evaporare cu acid fluorhidric, prin procedeul uzual. Casiteritul din reziduul insolubil în acid se recuperează prin topire cu peroxid de so-

diu. Staniul prezent în soluție este concentrat prin extracția bromurii stanice în soluție de toluen, iar determinarea se încheie prin fotometrie cu violet de catechol.

Reactivi: *Soluție de iodură de potasiu.* Se dizolvă 83 g iodură de potasiu în apă și se diluează la 100 ml. Se prepară proaspătă zilnic.

Soluție de iodură de potasiu pentru spălare. Se amestecă 25 ml acid sulfuric 9 N și 2,5 ml soluție de iodură de potasiu.

Toluen

Soluție de hidroxid de sodiu, aproximativ 5 M și 0,1 M.

Soluție de acid ascorbic. Se dizolvă 5 g reactiv în 100 ml apă. Se prepară înainte de utilizare.

Soluție de violet de catechol. Se dizolvă 50 mg reactiv în 100 ml apă. Se prepară proaspătă în fiecare săptămînă.

Soluție de acetat de sodiu. Se dizolvă 20 g trihidrat în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție etalon de staniu de bază. Se dizolvă 0,1 g de staniu pur prin evaporare pînă la fumegare cu 20 ml acid sulfuric concentrat. Se răcește, se diluează, cu grijă, cu apă, se adaugă 65 ml acid sulfuric concentrat, se răcește din nou și se diluează cu apă pînă la 500 ml, într-un balon gradat. Această soluție conține 200 μg Sn/ml.

Soluție etalon de staniu pentru lucru. Se diluează 5 ml din soluția de bază la 500 ml cu apă. Această soluție conține 2 μg Sn/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește circa 1 g de probă adusă în stare de pulbere (v. nota 1) într-un creuzet de platină, se umezește cu apă și se adaugă 1 ml acid sulfuric 20N, 1 ml acid azotic concentrat și 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune creuzetul pe o plită și se evaporă mai întîi pînă la fumegarea acidului sulfuric, apoi pînă la uscare. Se lasă creuzetul să se răcească, se adaugă 2 g pirosulfat de potasiu și se topește deasupra unui arzător avînd grijă să se evite pierderile prin stropire. Se lasă creuzetul să se răcească, se dizolvă topitura prin încălzire cu acid sulfuric diluat și se clătește într-o pîlnie de separare, pentru a obține o soluție în volum de circa 25 ml, în acid sulfuric 9N (v. nota 2).

Se adaugă 2,5 ml soluție de iodură de potasiu și se amestecă. Apoi se adaugă 10 ml toluen, se astupă pîlnia și se agită bine timp de 2—3 minute, se lasă să se separe fazele. Acum stratul de toluen conține iodură stanică împreună cu o mică cantitate de iod, care va da soluției culoarea roză. Se separă și se aruncă stratul de apă. Fără să se scuture, se clătește stratul de toluen cu 5 ml soluție de iodură de potasiu pentru spălare și se dă la o parte lichidul de spălare.

La soluția de toluen se adaugă 5 ml apă și 5 ml soluție de hidroxid de sodiu 5 M, picătură cu picătură, scuturînd, pînă cînd culoarea roz

a stratului de toluen dispare, apoi se adaugă două picături în exces. Se astupă pîlnia, se scutură pentru agitare 30 secunde, se lasă să se separe fazele și se scurge stratul apos într-un pahar mic. Se clătește stratul organic, prin scuturare, cu 3 ml soluție de hidroxid de sodiu 0,1 M și se adaugă apa de spălare la soluția apoasă din paharul mic. Se reține stratul de toluen în pîlnia de separare. Se adaugă 2,5 ml acid clorhidric 5 N la soluția din pahar, apoi se adaugă soluție de acid ascorbic, picătură cu picătură, pentru a decolora iodul care eventual s-a mai eliberat. Cu o pipetă, se adaugă 2 ml soluție de violet de catechol și se amestecă. Fără a scutura, se spală toluenul în pîlnia de separare cu 5 ml soluție de acetat de sodiu și se adaugă lichidul de spălare în pahar. Se adaugă amoniac diluat, picătură cu picătură, la soluția din pahar, pentru a aduce *p*H-ul la valoarea de $3,1 \pm 0,1$ (folosind un *p*H-metru). Se transferă soluția într-un balon gradat de 25 ml, se diluează la volum cu apă, se amestecă bine și se lasă să stea 30 minute.

Se măsoară densitatea optică a soluției într-o cuvă de 4 cm (v. nota 3), fixînd spectrofotometrul la lungimea de undă de 552 nm. Se prepară, de asemenea, o soluție reactivă martor, în același mod ca și soluția cu proba de analizat dar fără a introduce acest material în ea (v. nota 4).

Etalonarea. Se folosesc cuve de 4 cm. Se transferă părți alicote de soluție standard de staniu conținînd pînă la 8 μg Sn într-o serie de pahare de laborator de cîte 50 ml și se diluează la 10 ml, cu apă. Se adaugă 1 ml soluție de hidroxid de sodiu 5M, se amestecă, se adaugă 2,5 ml acid clorhidric 5 N și (cu pipeta) 2 ml soluție de violet de catechol. Se potrivește *p*H-ul la 3,8 ($\pm 0,1$) și se transferă fiecare soluție în cîte un balon gradat de 25 ml. Se adaugă 5 ml soluție de acetat de sodiu, se diluează la volum cu apă, se amestecă bine și se lasă la o parte 30 minute.

Se măsoară densitățile optice prin raportare la soluția care nu conține staniu, în cuve de 4 cm, la lungimea de undă de 552 nm, cum s-a arătat mai sus.

Note

1. Se folosește o porție de 1 g din probă pentru roci care conțin pînă la 30 ppm Sn și cantități mai mici pentru probe cu conținuturi mai ridicate.

2. Acest procedeu se utilizează numai pentru acele roci care se descompun complet prin evaporare cu acid fluorhidric și acid sulfuric, urmată de topirea reziduului cu pirosulfat de potasiu. Dacă proba conține casiterit, atunci reziduul rămas după evaporarea pînă la uscare trebuie digerat cu acid sulfuric diluat, iar reziduul care mai rămîne, încă, se colectează, se calcinează și se topește într-un creuzet de nichel cu puțin hidroxid de sodiu. Topitura se extrage cu apă, se acidizează și se adaugă la soluția principală de rocă. Deși se poate produce o anumită pierdere, cea mai mare parte a staniului prezent sub formă de casiterit poate fi recuperată în acest mod [2]. Pentru rocile care conțin

cîteva sute de ppm Sn sau mai mult, poate apărea necesitatea topirii reziduului cu peroxid de sodiu.

3. Se folosește o cuvă de 4 cm pentru conținuturi de pînă la 8 μg Sn; pentru roci cu conținuturi de pînă la 30 μg se folosește o cuvă de 1 cm.

4. Se măsoară atît soluția de rocă cît și soluția reactivă martor față de o soluție de referință preparată fără să se adauge staniu cum s-a arătat la paragraful privitor la etalonare.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU SALICILIDENAMINO-2-TIOFENOL

Această metodă include, și ea, o evaporare cu acid fluorhidric, pentru eliminarea silicei, și o extracție a iodurii stanice în soluție de toluen.

Reactivi: *Soluție de salicilidenamino-2-tiofenol.* Se dizolvă 1 g acid ascorbic în 100 ml etanol cald. Se adaugă 0,1 g reactiv și se agită pînă la dizolvare. Se păstrează într-o sticlă de culoare închisă, ferită de lumina naturală și se prepară proaspătă zilnic.

Soluție de acid lactic. Se amestecă 20 ml acid lactic cu 80 ml apă.

Xilen.

Mod de lucru. Se descompune o porție de probă de 1 g și se recuperează staniul, așa cum s-a arătat mai sus, prin evaporare cu acizi (fluorhidric, azotic și sulfuric), și topirea reziduului cu pirosulfat (sau hidroxid de sodiu dacă este necesar). Se extrage iodura stanică în soluție de toluen, și apoi se extrage încă o dată într-o soluție foarte diluată de hidroxid de sodiu.

Se diluează la circa 20 ml, cu apă, și se adaugă 2 ml soluție de acid lactic. Se controlează *p*H-ul și se aduce la valoarea 2($\pm$0,1). Cu o pipetă, se adaugă 5 ml soluție reactivă de salicilidenamino-2-tiofenol, se amestecă și se lasă să stea 20 minute. Se adaugă exact 10 ml xilen, se scutură bine timp de 20 secunde și se lasă să se separe fazele.

După 5 minute, se măsoară densitatea optică a extractului organic, în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat pentru lungimea de undă de 415 nm. Se prepară un extract reactiv martor, care se folosește ca soluție de referință. Pentru etalonare se folosesc alicote de soluție standard conținînd pînă la 10 μg Sn.

DETERMINAREA STANIULUI PRIN SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Utilizarea spectroscopiei de absorbție atomică pentru determinarea staniului din roci, între care din roci silicatice și sulfuri minerale a fost studiată de Moldan et al. [21]. S-au constatat interferențe, inclusiv

efecte de interelement complexe, și chiar în cazul folosirii unui tub de absorbție cu lungime mare (45 cm), sensibilitatea nu a fost suficient de adecvată nici pentru conținuturi medii de staniu. O îmbunătățire a sensibilității se realizează folosind încălzitorul cu flacără mai puternică de oxid azotos — acetilenă (care poate disocia structura foarte stabilă a SnO) ori prin folosirea unei flăcări reducătoare de aer-hidrogen sau de argon-hidrogen (în care se poate forma și disocia SnH). În condițiile folosirii acestei din urmă flăcări, cea mai mare sensibilitate pare să se realizeze la lungimea de undă de 224 nm, deși s-a folosit și lungimea de undă de 235,5. Acest procedeu, descris de Guimont et al. [15] este de o sensibilitate adecvată numai în cazul analizelor de roci silicatice obișnuite.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ONISHI H. and SANDELL E. B., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1957) **12**, 262.
2. ONISHI H. and SANDELL E. B., *Anal. Chim. Acta* (1956) **14**, 153.
3. BARSUKOV V. L., *Geokhimiya* (1957) (1), 36.
4. HAMAGUCHI H., KURODA R., ONUMA N., KAWABUCHI K., MITSUBAYASHI T. and HOSOHARA K., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1964) **28**, 1039.
5. DURASOVA N. A., *Geochem. Internat.* (1967) **4**, 671.
6. AHRENS L. H. and LIEBENBERG W. R., *Amer. Mineral.* (1950) **35**, 571.
7. HAMAGUCHI H., KAWABUCHI K., ONUMA N. and KURODA R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1964) **30**, 335.
8. POPOV M. A., *Byull. Nauch.-Tekh. Inform. Tsentr. Nauch.-Issled. Inst. Olova, Sur'my i Rtuti* (1962) (3) 38.
9. STANTON R. E., and McDONALD A. J., *Trans. Inst. Min. Metall.* (1961) **71**, 27.
10. MARTINET B., *Chim. Anal.* (1961) **43**, 483.
11. KERR G. O., unpublished work.
12. AGTERDENBOS J. and VLOGTMAN J., *Talanta* (1972) **19**, 1295.
13. HUFFMAN C. Jr. and BARTEL A. J., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 501-D, 1964.
14. DE LAETER J. R. and JEFFERY P. M., *J. Geophys. Res.* (1965) **70**, 2895.
15. SMITH J. D., *Anal. Chim. Acta* (1971) **57**, 371.
16. ROSS W. J. and WHITE J. C., *Analyt. Chem.* (1961) **33**, 421.
17. GILBERT D. D. and SANDELL E. B., *Microchem. J.* (1960), **4**, 491.
18. TANAKA K., *Japan Analyst* (1962) **11**, 332.
19. NEWMAN E. J. and JONES P. D., *Analyst* (1966) **91**, 406.
20. GREGORY G. R. E. C. and JEFFERY P. G., *Analyst* (1967) **97**, 293.
21. MOLDAN B., RUBESKA I., MIKSOVSKY M. and HUKA M., *Anal. Chim. Acta* (1970) **52**, 91.

41. STIBIU

OCURENȚĂ

Ocurența stibiului în roci silicatice a fost discutată de Onishi și Sandell [1], precum și de Fleisher [2].

Majoritatea rocilor magmatice examinate de acești autori au avut conținuturi de 0,1—0,2 ppm Sb, valori apropiate de limita pînă la care se pot face determinări prin metodele care s-au aplicat. Determinări ulterioare, efectuate de Lombard et al. [3], de Steinnes [4] și alți cercetători, pe un număr de roci standard, prin analize bazate pe activarea neutronilor, au stabilit conținuturi de stibiu de la 0,04 ppm în G-2 pînă la 4,6 ppm în AGV-1. Aceste valori se situează mult sub cele care se pot determina prin spectroscopia de absorbție atomică [5].

Stibiul nu indică o preferință marcată pentru roci silicatice sau subsilicioase, semănînd cu arseniul în această privință.

Rocile argiloase au conținuturi de stibiu foarte variabile: unele conțin cantități similare cu rocile magmatice, altele cîteva ppm. Se pare că stibiul, ca și alte cîteva elemente, este prezent în concentrații mai mari în roci argiloase care sînt bogate în sulfuri și material cărbunos. Calcarele și gresiile sînt, în general, sărace în stibiu.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

La examinarea rocilor silicatice, Onishi și Sandell [6] au folosit ca agent fotometric radamina B. A fost necesar să se ia măsuri speciale pentru a exista certitudinea că s-a realizat o separare completă a stibiului îndeosebi de fer, galiu, taliu, wolfram și aur, elemente care dau reacții color intense cu rodamina B.

Materialul de probă pentru această determinare s-a obținut din soluție de acid sulfuric.

La soluție s-a adăugat sulfat de cupru, iar stibiul și cuprul au precipitat împreună, cu hidrogen sulfurat. Separarea este, însă departe de a fi completă, astfel că au fost necesare separări suplimentare pentru a îndepărta ultimele urme de fer, galiu, taliu și aur.

Metoda este limitată mai mult de slaba reproductibilitate la conținuturi de ordinul ppm decît de sensibilitate. Autorii afirmă că limita de determinare este cuprinsă în intervalul 0,1—0,2 ppm Sb, concentrații pe care ei le-au observat în multe roci magmatice.

Rodamina B a mai fost folosită de Ward și Lakin [7] pentru determinarea stibiului din soluri și roci. Procedeul lor implică o extracție în eter izopropilic și poate conduce la erori importante în determinarea stibiului, îndeosebi la valori ale conținutului de 1 ppm. Procedeul descris de ei a fost elaborat inițial pentru probe de soluri care conțineau cantități relativ mari de stibiu, și nu este aplicabil direct la probe de roci care conțin cu mult sub 0,5 ppm.

Reacția dintre ioni de cloroantimonat și *verde strălucitor* a fost folosită, de asemenea, pentru determinarea antimoniului [8]. Probele de rocă și sol pot fi descompuse fie prin topire cu sulfat acid de potasiu fie prin încălzire cu clorură de amoniu. Complexul cu *verdele strălucitor* se formează în soluție de acid clorhidric conținînd hexametafosfat de sodiu și este extras în toluen pentru determinare fotometrică. Limita cea mai de jos a conținutului ce poate fi determinat pare să fie de 0,4 ppm Sb.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ

Procedeul prezentat aici se bazează pe acela descris de Schnepfe [9]. Stibiul din soluția de probă este redus și volatilizat ca stibină SbH_3. Aceasta este absorbită într-o soluție de clorură de mercur, oxidată cu sulfat de ceriu și extrasă sub formă de clorantimonat de rodamină B. Arseniul distilă sub formă de arsină — AsH_3, dar recuperarea a 1 μg Sb în prezența a 1000 μg As sugerează că arseniul nu este de așteptat să interfere în determinare. Dacă acest element este prezent în concentrații ridicate în proba de rocă, atunci este necesar un oxidant adițional.

Pentru descompunerea probei, Schnepfe [9] a folosit diferite procedee, între care topirea cu un amestec de carbonat de potasiu și carbonat de sodiu, cu hidroxid de potasiu, cu hidroxid de potasiu urmată de peroxid de sodiu și pirosulfat de potasiu. Topirea numai cu pirosulfat de potasiu a dat rezultate la recuperarea stibiului adăugat la roci silicatice; acest procedeu va fi descris în cele ce urmează. Este de notat, însă, că prin această topire o mare parte din matricea rocii rămîne nedescompusă și că stibiul care este prezent, eventual, în aceasta nu poate fi recuperat.

Aparatură. Pentru reducerea stibiului este necesar un generator de hidrură, cunoscut şi sub denumirea de generator de arsină. Schema simplificată a unui astfel de generator este dată în fig. 87.

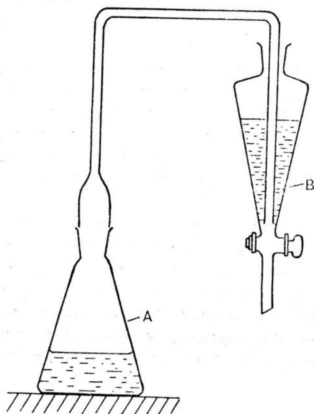


Fig. 87. Schema unui generator de hidrură pentru reducerea stabiului.

Reactivi:

Soluţie de acid tartric. Se dizolvă 10 g de acid în apă şi se diluează pînă la 100 ml.

Granule de zinc.

Soluţie de sulfat de cadmiu. Se dizolvă 5 g de sulfat în apă şi se diluează pînă la 100 ml.

Soluţie de clorură mercurică. Se dizolvă 5 g de clorură mercurică în 1 l acid clorhidric 6 M.

Soluţie de sulfat de ceriu. Se dizolvă 10,6 g de acid tetrasulfatoceric — $H_4Ce(SO_4)_4$ în 80 ml de apă, se adaugă 5,56 ml de acid sulfuric 20 N şi se diluează cu apă pînă la 100 ml.

Soluţie de rodamină B. Se dizolvă 0,2 g rodamină în 100 ml apă.

Soluţie de rodamină B şi clorhidrat de hidroxilamină. Se diluează 50 ml soluţie de rodamină B cu 50 ml apă şi se adaugă 1 g de clorhidrat de hidroxilamină. Soluţia se prepară în fiecare zi, pentru a fi proaspătă.

Soluţie standard de stibiu (soluţie de bază). (100 μg Sb/ml). Se dizolvă 0,274 g de tartrat de antimonil şi potasiu hemihidrat în 1 l de acid sulfuric N. Se prepară soluţiile de lucru prin diluarea soluţiei de bază cu apă, după necesităţi.

Mod de lucru. Se cîntăreşte o cantitate de circa 1,5 g pirosulfat de potasiu într-un creuzet de silice şi se topeşte încet, pentru a se îndepărta toată umiditatea; se obţine o topitură care nu-şi mai schimbă consistenţa. Se lasă să se răcească, apoi se cîntăreşte 0,2 g din proba de rocă silicatică fin pulverizată şi se pune în creuzet. Se acoperă creuzetul cu un capac de silice şi se topeşte lent timp de 10—15 minute. Se lasă să se răcească. Se adaugă 14 ml de apă şi 1 ml de soluţie de acid tartric şi se dizolvă toţi constituenţii solubili din topitură, prin încălzire pe o baie de abur.

Se transferă soluţia şi reziduul în generatorul de hidrură (fig. 87), clătind creuzetul şi capacul cu 4 ml de apă, urmat de 40 ml de acid sulfuric 20N. Se adaugă acest lichid de spălare în generator; tot în generator se adaugă şi 1 ml soluţie de sulfat de cadmiu. Se pune o pîlnie

de filtrare mică în gîtul flaconului și se încălzește lent lichidul, pînă la fierbere, fără să se continue fierberea, apoi se răcește la un robinet pînă la temperatura de 20—25°.

Se adaugă 15 g granule de zinc în generator, apoi imediat se montează la aparatul din fig. 87 un tub care se duce deasupra unei pîlnii de separare de 60 ml care conține 20 ml clorură de mercur în soluție. Se lasă să stea timp de 2 ore, apoi se dau la o parte generatorul și tubul, spălînd soluția care a rămas pe tub și turnînd apa de spălare înapoi în pîlnia de separare. Se dă la o parte conținutul din balon.

Folosind o pipetă de precizie, se adaugă exact 10 ml de benzen în pîlnia de separare, apoi 0,5 ml de soluție de ceriu. Se astupă pîlnia și se scutură circa 1 minut. Se adaugă 10 ml de soluție amestec de roadmină B și clorhidrat de hidroxilamină, se astupă și se scutură din nou timp de 1 minut. Se lasă să se separe fazele, se scurge și se aruncă stratul inferior de apă. Se spală de două ori stratul de benzen cu 10 ml cu acid clorhidric 4M, prin scuturare, apoi se dă la o parte lichidul de spălare. Se scurge stratul de benzen într-un pahar mic de sticlă și apoi se transferă într-un tub centrifug de 15 ml. Se centrifughează pînă cînd se obține o soluție omogenă și apoi se măsoară densitatea optică a soluției comparativ cu a benzenului la lungimea de undă de 550 nm.

Se construiesc curbele de lucru pentru conținuturile de la 0 pînă la 1 µg Sb și de la 0 la 10 µg Sb, folosind alicote de soluție de lucru standard. Se transferă fiecare alicotă în generatorul de hidrură, se adaugă 1,5 g de pirosulfat de potasiu, 1 ml de soluție de acid tartric 18 ml de apă, 1 ml de soluție de cadmiu și 40 ml de acid sulfuric 20N. Apoi se continuă așa cum s-a arătat mai înainte.

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ

Atît arseniul cît și stibiul formează unde polarografice reductoare bine dezvoltate în soluție de acid sulfuric diluat conținînd clorură de potasiu și albastru de metil. Aceste unde au fost folosite de Morachevskii și Kalinin [10] pentru a determina aceste două elemente din roci silicatice. Arseniul emite două unde reductoare la $E_{1/2} = -0,42$ V și $-0,65$ V, din care numai ultima poate să fie folosită pentru determinarea cantitativă a arseniului, în timp ce stibiul emite o singură undă, la $E_{1/2} = -0,14$ V, toate în comparație cu o electrodă saturată de calomel. În proporțiile în care apar în roci silicatice nu este necesar ca arseniul să se separe de stibiu, însă ele trebuie separate împreună de alți constituenți ai acestor roci. Separarea se poate face în mod satisfăcător prin distilarea halogenurilor. Limita inferioară a determinării este de ordinul 0,1 ppm Sb.

Reactivi: *Sulfat de hidrazină*

Soluție de acid bromhidric. Se dizolvă 5 g bromură de potasiu în 100 ml apă și se adaugă, cînd este rece, 200 ml acid sulfuric concentrat.

Electrolit suport (acid sulfuric 0,05 M, clorură de potasiu 0,5 M și albastru de metil 10^{-5} M).

Soluție standard de stibiu de bază. Se dizolvă 0,012 g trioxid de stibiu în 55 ml acid clorhidric concentrat și se diluează cu apă pînă la 100 ml. Această soluție conține 100 μg Sb/ml.

Soluție standard de stibiu pentru lucru. Se diluează 10 ml de soluție de bază pînă la 100 ml cu acid clorhidric 6 M. Această soluție 10 μg Sb/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de circa 5 g de probă de rocă fin măcinată într-o capsulă de platină și se descompune prin evaporare (pînă la fumegare puternică) cu 5 ml de acid azotic concentrat, 5 ml de acid sulfuric 20 N, și 25 ml acid fluorhidric concentrat. Se lasă capsula să se răcească, se descompune crusta care eventual se formează folosind puțină apă, apoi se transferă conținutul din capsulă într-un balon de distilare de 100 ml (fig. 88). Se adaugă 0,5 g bromură de potasiu, 20 ml acid sulfuric concentrat, 10 ml acid clorhidric concentrat și 0,5 g sulfat de hidrazină. Ca recipient de colectare se folosește un pahar conic conținînd 10 ml apă.

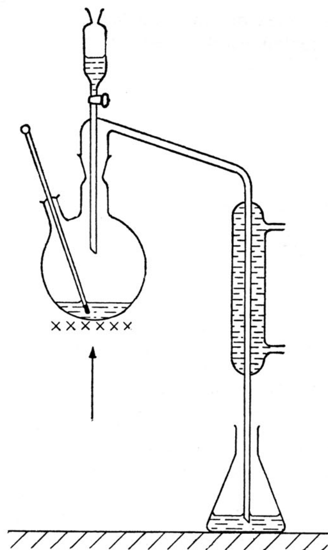


Fig. 88. Aparat pentru distilarea arseniului și antimoniului.

Se încălzește lent balonul de distilare pînă se ajunge la temperatura de 80°, apoi se adaugă picătură cu picătură 30 ml de soluție de bromură acidă. Se continuă încălzirea pînă se atinge o temperatură de distilare de 190—200° și se distilă la această temperatură timp de aproximativ 1 oră. Se adaugă la distilat 2 ml acid azotic concentrat și se evaporă apoi pe o baie de abur pînă la volumul de 1—2 ml. Se adaugă 1 ml de acid sulfuric 6 N și se continuă evaporarea, de această dată pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se adaugă 0,1 g sulfat de hidrazină și se evaporă pînă la uscarea completă. Se dizolvă reziduul în 1 ml de electrolit-suport, se transferă într-o cuvă polarografică, se dezaerează soluția cu dioxid de carbon sau azot, după

procedeul uzual, și se determină arseniul și stibiul din probă prin reducere polarografică, măsurînd undele la —0,14 V (stibiu) și —0,65 V (arseniu), comparativ cu o electrodă saturată de calomel.

Se etalonează polarograful, luînd alicote de soluție standard de stibiu (și arseniu), evaporîndu-le cu acid sulfuric etc. (procedîndu-se cum s-a arătat mai înainte), și măsurînd undele de reducție la —14 V și —65 V.

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Conținuturile de stibiu care se găsesc în majoritatea rocilor silicatice sînt sub cele care pot fi determinate cu ușurință prin spectroscopia de absorbție atomică din soluția apoasă în care a fost dizolvată roca.

Terashima [11] descrie o metodă în care stibiul prezent în silicați este convertit în stibină-SbH_3 și introdus direct într-o flacără argon-hidrogen pentru măsurarea absorbției la lungimea de undă de 217,6 nm. Au fost raportate rezultate satisfăcătoare pentru intervalul de conținuturi între 0,06 și 4 ppm Sb.

Metodele descrise de Welsch și Chao [12], de McHugh și Welsch [13] au ca aplicabilitate determinarea rapidă a stibiului din probe obținute în cursul cercetării geochimice, în care cunoașterea concentrației este mai importantă decît precizia și acuratețea. Procedeul se bazează pe descompunerea mineralelor care conțin stibiu prin încălzire cu soluție de iodură de amoniu solidă în acid clorhidric diluat și extracția stibiului în solventul trioctilfosfină-metilizobutilcetonă. Extractul poate fi aspirat direct într-o flacără de aer-acetilenă, iar absorbția stibiului se măsoară la 217,6 nm. Pentru scopuri practice, limita determinării este 0,25 ppm, ceea ce reprezintă 1 ppm Sb cînd se extrage o probă de 0,5 g în 2 ml de solvent TOPO-MIBK.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ONISHI H. and SANDELL E. B., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1955) **8**, 213.
2. FLEISCHER M., *Econ. Geol.* (1955) **50**, 970.
3. LOMBARD S. M., MARLOW K. W. and TANNER J. T., *Anal. Chim. Acta* (1971) **55**, 13.
4. STEINNES E., *Analyst* (1972) **97**, 241.

5. STRESKO V. and MARTINY E., *Atomic Absorpt. Newsl.* (1972) **11**, 4.
6. ONISHI H. and SANDELL E. B., *Anal. Chim. Acta* (1954) **11**, 444.
7. WARD F. N. and LAKIN H. W., *Analyt. Chem.* (1954) **26**, 1168.
8. STANTON R. E. and McDONALD A. J., *Analyst* (1962) **87**, 299.
9. SCHNEPPE M. M., *Talanta* (1973) **20**, 175.
10. MORACHEVSKII YU. V. and KALININ A. I., *Zavod. Lab.* (1961) **27**, 272.
11. TERASHIMA S., *Japan Analist* (1974) **23**, 175.
12. WELSCH E. P. and CHAD T. T. *Anal. Chim. Acta* (1975) **76**, 65.
13. McHUGH J. B. and WELSCH E. P., *Bull. U.S. Surv.* No 1408 (1975).

42. STRONȚIU

OCURENȚĂ

Cu excepția, poate, a rocilor ultrabazice, dintre care unele conțin doar cîteva ppm, toate rocile silicatice conțin cantități apreciabile de stronțiu, mergînd pînă la cîteva sute ppm. Ca urmare acestei distribuții și datorită ușurinței cu care stronțiul poate fi determinat prin spectrografia de emisie, geochimia acestui element a putut fi studiată destul de bine de mulți cercetători [1—4]; în tabelul 38 sînt date valorile caracteristice ale conținuturilor acestui element. De notat că valorile raportate de cercetători pentru fiecare dintre aceste roci prezintă în unele cazuri, abateri considerabile.

Tabelul 38. **Valori caracteristice pentru conținuturile de stronțiu ale unor roci**

Roca sau familia de roci	Conținutul de stronțiu, ppm
Granit	100
Granodiorit	400
Riolit	200
Diorit	300
Roci bazaltice	450
Roci ultrabazice	25
Calcare	600
Argile coesive	300
Sedimente marine calcaroase de adîncime	2 000

Relația dintre stronțiu și calciu în rocile silicatice este complexă [4]; în unele roci — de exemplu granite și granodirite — conținutul de stronțiu din probe individuale prelevate din același corp magmatic crește liniar cu conținutul de calciu, în timp ce relația este inversă în cazul unor roci aparținînd aceluiași corp bazaltic.

Deși stronțiul este prezent în cantități pînă la cîteva mii părți per milion în anumite roci silicatice, el se găsește rareori sub formă de minerale de stronțiu specifice. Tendința lui este de a fi încorporat în rețelele cristaline ale mineralelor silicatice, în special în feldspați și feldspatoizi, cum sînt ortoclazul, microclinul, leucitul și nefelinul.

Principala sursă de stronțiu este celestitul (celestina) $SrSO_4$, un mineral evaporitic adesea asociat cu roci gipsifere, calcare și dolomite. Stronțianitul — $SrSO_3$ apare de asemenea în unele depozite eva-

poritice, precum și sub formă de constituent major al unor carbonatite; a fost semnalat și în unele pegmatite cristalizate în studiul tîrziu al diferențierii magmatice.

O cunoaștere a conținutului de stronțiu din unele minerale silicatice este necesară pentru calcularea vîrstei geologice prin așa-numita *metodă rubidiu-stronțiu*. Metoda are la bază procesul de acumulare a stronțiului-87 de-a lungul timpului geologic prin dezintegrarea elementului rubidiu-87; pentru aplicarea ei este necesară cunoașterea nu numai a conținutului total de stronțiu, ci și a conținutului total de rubidiu și a compoziției izotopice a stronțiului.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE

Multe dintre valorile conținutului de stronțiu comunicate de cercetători au fost obținute prin metode spectrografice; acestea sînt, probabil, cu mult mai precise decît vechile metode gravimetrice de determinare a acestui element. Cea mai obișnuită metodă chimică pare să fie cea bazată pe precipitarea cu calciu ca oxalat din filtratul din care au fost eliminate ferul, aluminiul, titanul și alte elemente prin precipitare cu amoniac. Oxalații în amestec sînt convertiți în azotați anhidri, iar azotatul de stronțiu este separat de azotatul de calciu prin dizolvarea acestuia din urmă în acid azotic concentrat. Groves [5] susține că eroarea care se produce la această separare nu este așa de mare ca aceea care se produce din cauza dificultății de a colecta stronțiul din materialul analizat precipitat ca oxalat.

Se cunoaște o metodă gravimetrică bazată pe precipitarea bariului și stronțiului împreună cu calciul, sub forma sulfaților lor, dintr-o soluție de rocă în care s-au adăugat acid sulfuric și etanol. Sulfații sînt convertiți în carbonați prin topire cu carbonat alcalin, iar calciul este eliminat prin dizolvarea azotatului în acid azotic concentrat, cum s-a arătat mai înainte. Bariul este precipitat apoi sub formă de cromat, iar stronțiul se determină din filtrat, prin precipitare ca sulfat. Metoda necesită timp mult și este obositoare. Ea a fost prezentată de Groves [5] în cartea *Silicate Analysis* [10] (Analiza silicaților) dar se pare că este puțin folosită.

Metodele spectrofotometrice nu și-au găsit o largă aplicare la determinarea stronțiului, probabil din cauza interferențelor pe care le dau alte elemente alcalino-pămîntoase. Dintre reactivii care se utilizează în aceste determinări se menționează *o*-cresolftaleină complexon [6], murexidul [7] și clorofosfonazo III [8].

În prezent, metoda flamfotometriei și metoda absorbției atomice tind să înlocuiască metodele gravimetrice în determinarea stronțiului

din silicați și alte roci. Întrucît ambele metode pot fi folosite pentru a determina o serie de alte elemente din roci silicate ele se aplică în prezent pentru cazurile în care mai înainte se avea în vedere aplicarea spectrografiei de emisie.

DETERMINAREA PRIN FLAMFOTOMETRIE

Impreună cu calciu și bariu, stronțiul are o flacără de emisie foarte caracteristică. Cea mai intensă emisie a stronțiului are loc la linia de rezonanță de 460,7 nm. Alte linii ale stronțiului sînt la 407,8 și 421,6 nm, iar benzile apar la porțiunile oranj și roșu ale spectrului. Ca și la alte elemente alcalinoteroase, emisia de flacără depinde nu numai de condițiile flăcării ci și de natura soluției care se pulverizează și de concentrația de alte elemente în ea. Curba de etalonare pentru stronțiu, bazată pe linia de rezonanță, se apropie de o linie dreaptă. Cînd se cer rezultate mai exacte, se utilizează așa-numita „metodă a adiționărilor".

Sodiul și potasiul prezente în concentrații mari, tind să intensifice emisia stronțiului la 460,7 nm, ca dealtfel și conținuturile apreciabile de calciu. Magneziul, ferul, silicea, fosforul sulfatul și, mai ales, aluminiul slăbesc emisia stronțiului.

Pentru a evita majoritatea acestor interferențe, Fabrikova și Isaeva [9] propun să se facă, mai întîi, o separare a calciului, stronțiului și magneziului de fer, aluminiu și fosfor printr-o dublă precipitare a ultimelor cu apă amoniacală. Filtratele, combinate, de la ambele precipitări se evaporă la volum mic și se măsoară emisia la 460,7 nm. Metoda este apreciată ca dînd rezultate doar aproximative, cu o abatere de la medie de pînă la 28,5% la determinări efectuate în paralel.

În procedeul care se prezintă aici, toate separările, în afară de cea a silicei, sînt evitate, iar determinarea se face adăugînd soluție etalon de stronțiu la alicote de soluție de rocă separate. Efectul de slăbire a emisiei cauzat de prezența aluminiului și altor elemente se previne prin adăugarea unui exces important de calciu la soluția de rocă, așa cum au procedat Fornaseri și Grandi [10], iar mai recent Kirillov și Alkhimankova [11]. Silicea este eliminată prin evaporare cu acid fluorhidric și acid percloric.

Reactivi: *Soluție de perclorat de calciu.* Se dizolvă 25 g carbonat de calciu pur în acid percloric diluat, evitînd excesul, și se diluează la 500 ml, cu apă. Această soluție conține 20 mg Ca/ml.

Soluție standard de stronțiu de bază. Se dizolvă 0,1685 g carbonat de stronțiu pur în acid percloric diluat, evitînd

excesul, și se diluează la 500 ml cu apă. Această soluție conține 200 μg Sr/ml.

Soluție standard de stronțiu pentru lucru. Se prepară din soluția de bază prin diluare cu apă, atunci cînd se folosește.

Mod de lucru. Se cîntăresc circa 2 g de probă de rocă în stare de pulbere, într-o capsulă mică de platină, se umezește cu apă, se adaugă 20 ml acid percloric concentrat și se evaporă, pînă la uscare, după procedeul obișnuit. Se răcește, se mai adaugă 3 ml acid percloric și se evaporă din nou, pînă la uscare. Se răcește, se adaugă 1 ml acid percloric și se evaporă, de această dată pînă cînd se obține un reziduu de perclorați, umezit. Se lasă să se răcească, se dizolvă reziduul în circa 10 ml apă, se adaugă 10 ml soluție de perclorat de calciu și se diluează la volum într-un balon gradat de 100 ml (v. nota 1). Se pipetează 25 ml din această soluție într-un balon gradat de 50 ml (curat) și se diluează la volum cu apă. Se măsoară emisia de flacără a acestei soluții la lungimea de undă de 460,7 nm, folosind un flamfotometru fixat conform instrucțiunilor furnizorului. Dacă se dispune de un dispozitiv de înregistrare, se trasează emisia de la circa 480 nm la 450 nm. Din emisia obținută și din curba de etalonare a stronțiului se calculează conținutul aproximativ de stronțiu al soluției diluate.

Se prepară alte două soluții de probă de rocă, transferînd două porții de cîte 25 ml de soluție de rocă în două baloane gradate de 50 ml, adăugînd alicote de soluție etalon de stronțiu, și diluîndu-se la volum cu apă. Se va avea grijă ca, de această dată, concentrațiile de stronțiu să fie de aproximativ de două-trei ori mai mari decît în soluția inițială diluată de rocă.

Se măsoară emisia de flacără a celor trei soluții diluate de rocă precum și cea a soluției martor (v. nota 2), din care se determină conținutul de stronțiu al probei luată în analiză.

Note

1. În cazul rocilor și mineralelor silicatice obișnuite, este puțin probabil că se produce precipitarea percloratului de potasiu prin această dizolvare. Pentru roci și minerale bogate în potasiu, se lasă precipitatul cristalin să se sedimenteze înainte de a prelua alicotele de 25 ml.

2. Chiar și așa-numitul carbonat de calciu „pur“ poate conține mici cantități de stronțiu, motiv pentru care determinarea dintr-o soluție martor este importantă.

Într-un studiu asupra metodelor de analiză a bariului și stronțiului, efectuate de Ingamells et al. [12] autorii susțin că au investigat numeroase procedee de determinare a stronțiului prin fotometria de flacără și că au constatat că dă rezultate numai metoda în care se folosește o flacără rece și o soluție neutră de azotat de calciu și stronțiu, după o precipitare cu carbonat de amoniu.

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

La prepararea soluției de rocă pentru determinarea stronțiului pot fi și sînt utilizate majoritatea metodelor obișnuite de descompunere a rocilor silicatice. Acestea implică topirea cu carbonat alcalin și borat de litiu, precum și evaporarea cu amestecuri de acizi în care este prezent și acidul fluorhidric. Procedee adecvate de descompunere au aplicat Abey [17] și Abey et al. [18]. Interferențele produse de aluminiu și siliciu pot fi evitate folosind soluții de fluorură, în care cele două elemente formează anioni de fluorură. Precipitarea fluoboratului de potasiu (provenit dintr-un fondant de borat) poate fi evitată folosind sodiu ca agent de ionizare. Procedeul care se prezintă aici este cel descris de Abey et al. [18].

Reactivi: *Soluție de clorură de sodiu.* Se dizolvă 10 g de clorură de sodiu în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție de acid boric. Se dizolvă 50 g acid boric cristalizat în 1 l de apă caldă și se lasă să se răcească.

Mod de lucru. Se calcinează un creuzet de grafit acoperit într-un cuptor electric, la temperatura de 1000° timp de 15—20 min. Se lasă să se răcească și, fără să se deranjeze pulberea de grafit din creuzet, se adaugă 1 g de metaborat de litiu și o cantitate de 0,2 g pulbere de rocă luată în analiză. Se acoperă creuzetul, se reintroduce în cuptorul electric și se încălzește la temperatura de 950—1000° timp de 15 minute. Se toarnă topitura într-un flacon (de exemplu de trimetilpenten) care conține 40 ml apă. După ce creuzetul s-a răcit se examinează dacă în el a mai rămas ceva material de la topitură; dacă există, aceasta se trece în flaconul de plastic. Se adaugă 25 ml acid fluorhidric 5N se astupă ermetic flaconul și se agită pînă cînd topitura s-a dezintegrat complet. Se răcește flaconul într-un refrigerator, se destupă flaconul, se adaugă 100 ml soluție de acid boric, se astupă din nou și se agită pînă cînd se obține o soluție clară. Se colectează particulele de grafit pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare prin filtrare pe o pîlnie de plastic, iar filtratul într-un balon gradat de 200 ml, se clătește hîrtia de filtru de cîteva ori cu apă, se combină filtratul cu lichidele de spălare, se diluează la volum, apoi se agită bine și se transferă într-un flacon de polietilenă (v. nota 1).

Cu o pipetă se pune o cantitate de 0,5 ml soluție de clorură de sodiu într-un flacon de polietilenă sau dintr-un material similar ori într-un alt vas cu capacitatea de 15 ml. Se adaugă cu pipeta 10 ml de soluție de rocă preparată, se amestecă și se aspiră în flacăra de oxid azotos — acetilenă a unui spectrofotometru de absorbție atomică, prin procedeul uzual. Se folosește un tub catodic cu stronțiu și se măsoară absorbția la o lungime de undă de 460,7 nm (v. nota 2).

Determinarea se poate efectua, de asemenea, prin măsurarea absorbției la 460,7 nm a unor soluții standard de stronțiu preparate similar, cu sodiu ca agent de ionizare. Un astfel de procedeu poate da însă doar rezultate aproximative, pentru că efectul de matrice este destul de pronunțat. Se pot folosi materiale de roci cu valoare de standard internațional și soluții standard pentru etalonarea stronțiului, preparate în același mod ca și soluția care conține proba. Se mai pot folosi alicote de soluții etalon de stronțiu care se adaugă la o soluție de matrice de rocă (asemănătoare cu aceea obținută în cazul probei analizate) provenind dintr-o singură rocă și care fie că este standardizată, fie că i se cunoaște conținutul de stronțiu dintr-o determinare anterioară.

Note

1. Această soluție poate fi folosită și pentru determinarea elementelor majore și a unor elemente minore din matricea rocii, folosind spectroscopia de absorbție atomică (pentru aluminiu, mangan, crom, nichel, fer, magneziu, calciu, sodiu, potasiu, titaniu și bariu) și spectrofotometria (pentru siliciu și fosfor).

2. În procedeul descris de Abey et al. [18] soluția folosită pentru determinarea stronțiului în care s-a adăugat sodiu ca tampon de ionizare se folosește și pentru determinarea bariului prin măsurare la lungimea de undă de 553,6 nm cu un tub catodic cu bariu și a flacără de oxid azotos — acetilenă.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. NOLL W., *Chemie der Erde* (1934) **8**, 507.
2. AHRENS L. H., *Min. Mag.* (1948) **28**, 277.
3. WAGNER L. R. and MITCHELL R. L., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1951 **1**, 131.
4. TUREKIAN K. K. and KULP J. L., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1956) **10**, 245.
5. GROVES A. W., *Silicate Analysis*, Allen & Unwin, London, 2nd ed., 1951.
6. POLLARD F. H. and MARTIN J. V., *Analyst* (1956) **81**, 348.
7. RUSSELL D. S., CAMPBELL J. B. and BERMAN S. S., *Anal. Chim. Acta* (1961) **25**, 81.
8. LUKIN A. M., ZELICHENOK S. L. and CHERNYSHEVA T. V., *Zhur. Anal. Khim.* (1964) **19**, 1513.
9. FABRIKOVA E. A. and ISAEVA A. G., *Trudy Inst. Mineral. Geokhim. i Kristallokhim, Redk. Elementov, Akad. Nauk SSSR* (1963) (18), 175.
10. FORNASERI M. and GRANDI L., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1960) **19**, 218.
11. KIRILLOV A. I. and ALKHIMENKOVA G. I., *Zavod. Lab.* (1965) **31**, 57.

12. INGAMELLS C. O., SUHR N. H., TAN F. C. and ANDERSON D.H., *Anal. Chim. Acta* (1971) **53**, 345.
13. DAVID D. J., *Analyst.* (1962) **87**, 585.
14. BELCHER C. B. and BROOKS K. A., *Anal. Chim. Acta* (1963) **29**, 202.
15. DINNIN J. I., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 424-D, 1961.
16. BECCALUVA L. and VENTURELLI G., *Atom. Absorpt. Newsl.* (1971), **10**, 50.
17. ABBEY S., *Geol. Surv. Canada Paper* 71-50, 1972.
18. ABBEY S., LEE N. J. and BOUVIER J. L., *Geol. Surv. Pap. Canada* (1974) No 74-19.

43. SULF

OCURENȚĂ

În marea majoritate a rocilor silicatice, conținutul de sulf este foarte mic, ajungînd la nu mai mult de cîteva sute ppm. Această distribuție contrastează cu abundența din meteorite, în care în ordinea frecvenței sulful este al cincilea element, în greutate, fiind situat înaintea aluminiului [1]. Se presupune că această discrepanță aparentă se datorează ușurinței cu care sulfurile de fer, nichel și cobalt cristalizează din magma primară (parentală) și se separă din ea scufundîndu-se în jos prin topitura silicatică lichidă, cu greutate specifică mai mică. Sulfurile care se diferențiază sînt asociate, adeseori, cu gabrouri intrusive și cu alte roci bazice, uneori sub formă de filoane hidrotermale, care formează importante corpuri de minereuri de sulfuri metalice. Rocile intrusive de la niveluri superioare și rocile mai acide care se formează ultimele în succesiunea diferențierii magmatice conțin foarte puțin sulf.

Rocile sedimentare, în special mîlurile marine și argilele coesive, conțin cantități apreciabile de sulf, care se regăsește și în gazele naturale și în petrol. În componența carbonatitelor intră diferite minerale din grupele sulfuri și sulfați; în ansamblu, rocile carbonatice și gresiile conțin foarte puțin sulf.

Minerale de sulf prezente în roci silicatice sînt pirita, marcasita, pirotitul (pirotina), pentlanditul, blenda, calcopirita, molibdenitul și multe altele în cantități mai mici. Dintre sulfați se menționează baritul (baritina), gipsul, celestina, kainitul, polihalitul. De asemenea, unele minerale silicatice, cum sînt lazulitul, hauynul și noseanul conțin sulf. Rareori sulful se prezintă în stare liberă (necombinat).

DETERMINAREA SULFULUI LIBER

Metodele de determinare a sulfului liber se bazează pe extracția acestuia din roca măcinată, cu ajutorul unui solvent organic.

În procedeul descris de Volkov [2] se folosește un aparat de tip Soxhlett, proba fiind circulată timp de 16 ore cu acetonă. Sulful elementar și eventualii compuși organici care conțin sulf sînt recuperați prin evaporarea acetonei și convertiți în acid sulfuric, prin oxidare cu o soluție de brom în tetraclorură de carbon. Apoi sulfatul este redus cu acid iodhidric la hidrogen sulfurat, care se distilă din soluție și se colectează într-o soluție de acetat de cadmiu. Se adaugă un exces de iod și cantitatea în exces se determină prin titrare cu soluție standard de tiosulfat de sodiu.

Ozawa [3] propune durata de extracție de numai 10 minute, folosind ca solvent disulfură de carbon sau benzen.

Soluțiile organice de sulf ascultă de legea Beer-Lambert iar densitățile optice pot fi măsurate direct la 390 sau 395 nm (soluție de CS_2) precum și la 330 sau 360 nm (soluție de benzen).

DETERMINAREA SULFULUI DIN SULFURI

În majoritatea cazurilor, determinarea sulfului solubil în acid azotic poate fi considerată ca o măsură a conținutului de sulfură al rocilor silicatice. Determinarea include, în plus, sulful din acele minerale sulfatice care sînt solubile, în acid azotic, precum și urme de sulf care nu sînt solubile în acest acid, cum este baritina.

Un procedeu de determinare a sulfului conținut sub forma de sulfură care nu include și sulful din sulfați este de a reduce sulfurile la hidrogen sulfurat cu acid iodhidric [4]. Gazele care se degajă sînt barbotate printr-o suspensie de hidroxid de cadmiu, iar sulfura de cadmiu se determină cu iod prin procedeul uzual. Majoritatea sulfurilor se descompun, însă este necesară prezența mercurului [5] pentru a desăvîrși descompunerea piritei și calcopiritei.

Reactivi: *Acid iodhidric.* Se amestecă volume egale de acid clorhidric concentrat și o soluție apoasă conținînd 50 g iodură de potasiu în 100 ml. Se adaugă cîteva cristale de hipofosfat de sodiu pentru a reduce iodul eliberat (evitînd însă excesul) și se decontează din clorura de potasiu precipitată.

Soluție de acetat de cadmiu. Se dizolvă 2 g acetat de cadmiu în apă și se diluează la 100 ml.

Iod, soluție standard 0,1 N.

Acid acetic N.

Soluție standard 0,1 N de tiosulfat de sodiu.

Mod de lucru. Se cîntărește în balonul de reacție o cantitate de 2 g sau mai mult de rocă măcinată fin, și se adaugă cîteva grame de mercur. Se transformă 25 ml soluție de acetat de cadmiu în două vase de spălare a gazului și se adaugă 5 ml soluție de hidroxid de sodiu N în fiecare. Se asamblează aparatul conform schemei din fig. 89 și se dislocuiește aerul din balonul de reacție cu azot sau hidrogen. Se adaugă 10 ml acid iodhidric în balon și se încălzește lent pentru a ușura descompunerea mineralelor sulfidice. Se continuă să circule gaz prin aparat timp de circa 1 oră.

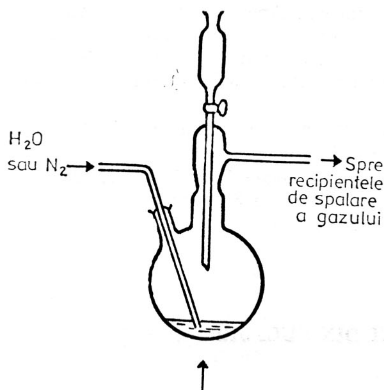


Fig. 89. Aparat pentru reducerea, distilarea și colectarea sulfului din sulfuri minerale.

Se lasă să se răcească cele două vase de spălare a gazului și se combină conținuturile lor. În soluția combinată, se adaugă un exces de soluție de iod și suficient acid acetic pentru a rezulta o concentrație în jur de 0,5 N și se titrează excesul de iod cu soluție standard de tiosulfat.

DETERMINAREA SULFULUI SOLUBIL ÎN APĂ

Extracția în cantități mai mari decît urme a ionilor sulfatici din roci silicatice în soluția apoasă indică prezența de minerale evaporitice, cum sînt kieseritul-$MgSO_4 \cdot H_2O$, kainitul-$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ș.a. Ionul de sulfat se determină ușor prin metoda gravimetrică prin precipitare cu clorură de bariu așa cum se arată mai jos (Mod de lucru).

DETERMINAREA SULFULUI SOLUBIL ÎN ACIZI*

Așa cum s-a menționat mai înainte, descompunerea sulfurilor metalice se poate face cu acid azotic. Concomitent se dizolvă și unii sulfați,

* Sulful solubil în acizi, în acest context, include atît sulful care este direct solubil în acid azotic cît și cel prezent sub formă de sulfură, care este oxidat ca sulfat de către acidul azotic.

cu excepția baritului care rămîne în cea mai mare măsură neatacat. Silicații care conțin sulfați cum este lazulitul se descompun complet.

O dizolvare completă a silicaților se obține, de regulă, numai prin adăugare de acid fluorhidric. Acest procedeu a fost aplicat de Wilson et al. [6] pentru determinarea sulfului total din roci silicatice, iar pentru dizolvarea completă a materiei organice și a sulfurilor rezistente la descompunere se adaugă și acid percloric. Pentru a accelera oxidarea se adaugă pentoxid de vanadiu (în acest caz se folosește o capsulă de PTFE).

Prezența bariului determină precipitarea sulfatului de bariu insolubil, iar recuperarea unui conținut de sulf s-a constatat că este diminuată considerabil de existența a 0,2% oxid de bariu în proba de rocă; un conținut de oxid de bariu echivalent cu 1% din greutatea probei duce la o importantă pierdere de sulf. Este puțin probabil ca sulful să se piardă prin evaporare în timpul încălzirii soluției de acid percloric în vasul de PTFE, îndeosebi în prezența unui exces de săruri de calciu.

Reactivi: *Pentoxid de vanadiu*

Clorură de calciu

Soluție de cupferron. Se dizolvă 0,5 g reactiv în 50 ml cloroform. Se prepară cînd se folosește și se aruncă restul.

Soluție de clorură de bariu. Se dizolvă 3 g de dihidrat în 100 ml apă.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de pulbere de rocă într-o capsulă de PTFE, se umezește cu apă și se adaugă, pe rînd, 15 ml acid azotic concentrat, 2 ml acid clorhidric concentrat și 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se acoperă capsula și se lasă să stea peste noapte.

Se dă la o parte capacul și se evaporă, pînă la uscare, pe o baie de abur. Dacă pulberea de rocă este complet descompusă, se adaugă cîțiva ml de apă și 10 ml de acid azotic concentrat, apoi se evaporă din nou pînă la uscare. Se repetă această evaporare încă o dată.

Dacă descompunerea nu este completă după prima evaporare, se adaugă 5 ml acid percloric concentrat (60% apă în volum), iar dacă proba conține materie organică, se adaugă și 100 mg pentoxid de vanadiu. Dacă materialul analizat este sărac în calciu se adaugă în plus cel puțin 100 g clorură de calciu (este necesar ca în acest caz să existe cel puțin doi echivalenți de calciu pentru fiecare echivalent de sulf). Se evaporă pînă la uscare, iar dacă mai rămîn particule de materie organică sau de minerale închise la culoare se continuă evaporarea cu alte porții de acid percloric, pînă la descompunerea completă.

După evaporarea finală, se adaugă 3 ml acid clorhidric concentrat și circa 20 ml apă. Se digeră pe o baie de abur timp de 15 minute, amestecînd din cînd în cînd, apoi se răcește și se transvazează soluția într-o pîlnie de separare de 250 ml. Se diluează la volumul de circa 100 ml cu apă, apoi se extrag ferul și titaniul pe rînd, cu porții de soluție de cupferon de cîte 50 ml, pînă cînd extractul nu mai are culoare brună. Se spală soluția de două ori, cu porții de cloroform de 50 ml și, la sfîrșit,

cu cîte 50 ml benzină ușoară. Se scurge stratul apos într-un pahar de laborator de 400 ml și se spală benzina ușoară de două ori cu cîte 10 ml de apă. Se combină stratul apos cu lichidul de spălare, se diluează la circa 200 ml și se filtrează dacă este necesar.

Se încălzește soluția pînă la fierbere și se adaugă un slab exces de soluție de clorură de bariu. Se lasă soluția să stea timp de 1 oră pe o baie de abur, apoi se dă paharul la o parte și se lasă peste noapte. Se colectează sulfatul de bariu precipitat pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate fină și se spală de cîteva ori cu cantități mici de apă caldă. Se trece hîrtia de filtru într-un creuzet de platină cîntărit, se usucă, se calcinează și apoi se cîntărește cu $BaSO_4$.

După calcinare, reziduul de sulfat de bariu va fi alb curat. Valorile martor sînt, de regulă, nesemnificative.

DETERMINAREA SULFULUI TOTAL

Tot sulful din proba de rocă ce se analizează (sulf, liber, sulf organic, sulfură sau sulf din sulfați) trece în sulfat alcalin prin topire cu carbonat de sodiu conținînd puțin azotat de potasiu. Topitura se extrage cu apă, iar sulfatul din filtratul apos se recuperează prin adăugare de acid și precipitare cu clorură de bariu. Valori mai ridicate și variabile pot rezulta în special atunci cînd pentru topire se folosesc arzătoare cu gaz; de aceea se recomandă utilizarea unui cuptor electric. Bariul nu interferă în determinare.

Se cunoaște și o metodă cu tub de combustie, în care proba se încălzește cu sau fără fondant oxidant cum este pentoxidul de vanadiu în curent de oxigen sau de azot pur [7, 8]. Oxizii de sulf se colectează și se determină titrimetric, fotometric sau colorimetric. În această determinare s-a folosit ca oxidant și purtător oxigen gazos. Sen Gupta [8] a publicat un studiu comparativ asupra avantajelor folosirii unor cuptoare electrice cu rezistențe sau de inducție pentru determinarea sulfului din roci, minereuri și meteoriți pietroși. Procedeul care se descrie în ceea ce urmează se bazează pe topire cu carbonat de sodiu.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de circa 2 g din pulberea de rocă luată în analiză, într-un creuzet mare de platină, și se amestecă cu 10 g de carbonat anhidru de sodiu și 0,25 g azotat de potasiu (v. nota 1).

Se pune creuzetul într-un cuptor electric mic, se acoperă cu un capac de platină și se ridică, lent, temperatura pînă la circa 1000°. Se menține la această temperatură aproximativ 30 minute, apoi se lasă să se răcească. Se extrage topitura cu apă fierbinte, se clătește soluția și reziduul, trecîndu-le într-un pahar de 250 ml, se adaugă cîteva picături de etanol pentru a reduce manganatul care, eventual, s-a format în urma topirii și se diluează la circa 150 ml cu apă. Se acoperă paharul și se pune pe o baie de abur pentru a dizolva topitura, folosind o baghetă de sticlă, pentru a reduce materialul la particule fine.

Se filtrează soluția printr-o hîrtie de filtru cu porozitate mică, și se spală reziduul cu soluție fierbinte de carbonat de sodiu. Se aruncă reziduul (v. nota 2). Se colectează filtratul și apa cu care s-a spălat într-un pahar de 800 ml și se diluează la un volum de aproximativ 500 ml. Se adaugă cîteva picături de soluție indicator de roșu de metil și acid clorhidric concentrat pînă se ajunge la punctul neutru, apoi încă 10 ml acid în exces. Se fierbe soluția, pentru a elimina dioxidul de carbon și se precipită sulful din soluția în fierbere adăugînd puțină soluție de clorură de bariu, așa cum se arată la modul de lucru de la determinarea sulfului solubil în acid. Se colectează, se calcinează și se cîntărește precipitatul. Dacă roca conține o cantitate apreciabilă de sulf, poate apărea necesitatea de a limpezi precipitatul de sulfat de bariu (p. 120—121).

Note

1. Cantitatea de azotat de potasiu poate fi crescută pînă la 1 g pentru rocile care conțin mult fer feros sau materie organică.
2. Acest reziduu se poate folosi pentru determinarea bariului, zirconiului și altor elemente, dacă se cere acest lucru.

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ

Se face cu ajutorul unui aparat pentru reducere și titrare. Acesta constă dintr-un balon de distilare de 100 ml cu trei gîturi, și un vas de absorbție de 150 ml.

Reactivi: *Soluție de hidroxid de potasiu* 0,2 N.

Indicator de ditizonă. Se amestecă 0,1 g ditizonă cu 10 g azotat de potasiu.

Soluție de acid 2-(hidroximercuri)benzoic. Se dizolvă 0,2 g reactiv solid în 1 l soluție de hidroxid de potasiu 0,2 N. (Un mililitru este echivalent cu circa 10 μg sulf).

Soluție etalon de sulfat. Se dizolvă 1,0872 g sulfat anhidru de potasiu în apă și se diluează la 100 ml. Această soluție con-

ține 2 mg S/ml. Se prepară, de asemenea, o soluție diluată, conținînd 200 μg S/ml, prin diluarea a 5 ml din soluție de bază la 50 ml, cu acid propionic.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,2 g pulbere de rocă într-un pahar de 50 ml din PTFE, se adaugă 0,2 g clorat de sodiu solid și 5 ml acid clorhidric concentrat. Se acoperă paharul, se lasă să stea peste noapte, apoi se încălzește pe o baie de abur. După 30 minute se clătește capacul și se dă la o parte, se spală pereții paharului cu puțină apă și se evaporă pînă la uscare cu o lampă de încălzire. Se zdrobește reziduul cu o spatulă sau cu o vergea de sticlă și se transferă într-un desicator pînă cînd se trece la următorul stadiu al analizei.

Se adaugă 1 g iodură de sodiu, 2 g fosfor roșu, 2 ml acid hipofosforos, 8 ml acid ortofosforic și 10 ml acid propionic în balonul de distilare, și se trece azot prin aparat într-un ritm de 60 ml/min. Se încălzește balonul deasupra unei flăcări mici pentru a refluxa conținutul timp de 30 minute, în timp ce se continuă aportul de azot, apoi se lasă să se răcească 15 min înainte de a continua. Aparatul este, acum, gata pentru determinare. Se pot face circa 12 determinări înainte de a fi necesară înlocuirea reactivului.

Se adaugă 50 ml soluție de hidroxid de potasiu, și circa 10 mg indicator de ditizonă în vasul de absorbție, apoi se adaugă soluție de acid 2-(hidroximercuri) benzoic, picătură cu picătură, din biuretă, pînă cînd culoarea indicatorului trece de la galben la roz.

Cu ajutorul unei mici pîlnii de separare cu gîtul larg și al unei periuțe, se transferă reziduul probei din paharul de PTFE în balonul de distilare și se astupă imediat. Se retopește conținutul balonului la un arzător, timp de 30 minute. Se lasă balonul să se răcească 10 minute, apoi se titrează conținutul vasului de absorbție cu acid 2-(hidroximercuri) benzoic pentru a-și recăpăta culoarea roz. Reactivul martor se prepară efectuînd în mod identic toate operațiile fără ca el să conțină probă dizolvată.

În final se calculează conținutul de sulf al probei, după etalonarea acidului 2-(hidroximercuri) benzoic prin titrare în comparație cu 1 sau 2 ml soluție etalon de sulfat diluată, adăugată direct în balonul de distilare și recuperată în vasul de absorbție, după cum s-a arătat. Titrarea soluției etalon de sulfat trebuie potrivită pentru cantitatea mică de soluție martor obținută din acidul propionic pur.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 524.
2. VOLKOV I. I., *Zhur. Anal. Khim.* (1959) **14**, 592.
3. OZAWA T., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* (1966) **87**, 587.

4. MURTHY A. R. V., NARAYAN V. A. and RAO M. R. A., *Analyst* (1956) **81**, 373

5. MURTHY A. R. V. and SHARADA K., *Analyst* (1960) **85**, 299.

6. WILSON A. D., SERGEANT G. A. and LIONNEL L. J., *Analyst* (1963) **88**, 138.

7. GUPTA J. G. Sen., *Analyt. Chem.* (1963) **35**, 1971.

8. SEN GUPTA J. G., *Anal. Chim. Acta* (1970) **49**, 519.

9. VLISIDIS A. C., *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1214-D, 1966.

44. TALIU

OCURENȚĂ

Metodele spectrografice obișnuite nu sînt suficient de sensibile pentru a decela prezența taliului în roci silicatice; pentru a mări sensibilitatea a fost elaborată o metodă specială [1]. Aplicînd această metodă, Shaw conchide că taliul este prezent în magmele inițiale (parentale) în proporții de 0,13 ppm. Rocile ultrabazice formate în fazele timpurii conțin foarte puțin taliu, conținutul în acest element crescînd în rocile formate mai tîrziu, așa cum se arată în tabelul 39. Datele din acest tabel se bazează pe analize efectuate pe foarte puține roci, dar concordă, în general cu valori raportate ulterior de Brooks și Ahrens (tabelul 40), care au aplicat un procedeu bazat pe schimbători de ioni pentru a concentra taliul dintr-o probă mare, încheind determinarea prin procedee spectrografice obișnuite.

Tabelul 39. **Conținuturile de taliu al unor roci silicatice [1]**

Tipuri de rocă	Taliu, ppm
Anortozit	0,015
Peridotit și piroxenit	0,06
Bazalt	0,124
Gabbro	0,134
Diorit și andezit	0,15
Granodiorit	0,43
Sienit și monzonit	1,4
Granit	3,1
Riolit și obsidian	3,5
Roci nefelinice	3,6

Tabelul 40. **Conținuturile de taliu în unele roci silicatice**

Tipuri de roci	Conținut Ta, ppm
Granit și roci înrudite	0,73
Bazalte, diabaze, gabbrouri	0,11
Roci sedimentare	0,34

Ca rezultat al tendinței de a se acumula în magme reziduale, ultimele minerale conțin cantități crescute de taliu. Acest lucru s-a constatat îndeosebi la minerale potasice, în special la mice și într-o anumită măsură la feldspați în care Tl^+ poate substitui K^+ așa cum Rb^+ substituie toți ionii de dimensiuni asemănătoare. Cea

mai mare concentrație de taliu se găsește în minerale pegmatitice, cum este lepidolitul, în care s-au determinat conținuturi de taliu de 150 ppm [2]).

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU VERDE STRĂLUCITOR

Există mai mulți reactivi fotometrici pentru taliu: ditizona [3], verdele strălucitor [4], violet cristal [5], violet de metil [6] și rodamina B; niciunul dintre ei nu este însă suficient de selectiv pentru a fi utilizat fără o separare prealabilă.

Procedeul care se prezintă aici, în detaliu, este adaptat după cel descris de Voskresenskaya [7, 8], bazat pe folosirea verdelui strălucitor. Înainte de determinare este necesar să se separe elementele care interferă, în special stibiul, staniul, mercurul, cadmiul, cromul și wolframul. Pentru aceasta, autoarea recomandă extracția bromurii talice în eter etilic.

Reacția dintre anionul $TlBr_4^-$ și cationul de verde strălucitor dă un complex organic solubil, de culoare verde, cu absorbția maximă la lungimea de undă de 627 nm (fig. 90). Legea Beer-Lambert este satisfăcută în intervalul 0,1—5 μg Tl/ml de extract (o parte din acest interval este arătat în fig. 91).

Proba de rocă silicatică se descompune prin evaporare cu acid fluorhidric sau cu un amestec de acid fluorhidric cu acid sulfuric, prin

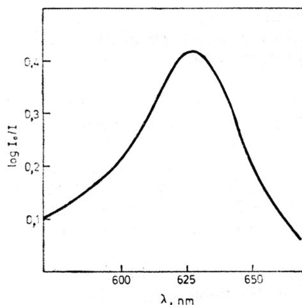


Fig. 90. Spectrul de absorbție al complexului de taliu format cu verde strălucitor (cuve de 1 cm, 5 μg Tl/5 ml).

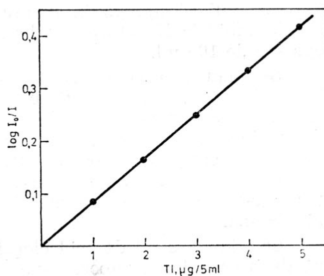


Fig. 91. Curba de etalonare a taliului cu verde strălucitor (cuve de 1 cm, lungime de undă de 627 nm).

procedeul uzual. Reziduul uscat se converteşte cu bromuri, prin evaporare cu acid bromhidric. Trebuie evitată evaporarea cu carbonaţi alcalini, care conduce la volatilizarea taliului pe care acesta îl mai conţine [9].

Reactivi: *Acid bromhidric concentrat şi N.*

Acid bromhidric—apă de brom, ambele concentrate şi acid bromhidric N, saturat cu brom.

Bromură de potasiu

Eter dietilic saturat cu acid bromhidric N

Soluţie de verde strălucitor. Se dizolvă 10 mg reactiv în 100 ml apă

Acetat de amil

Soluţie etalon de taliu de bază. Se dizolvă 0,062 g de sulfat talos în apă şi se diluează la 500 ml, obţinînd o soluţie care conţine 100 μg Tl/ml.

Soluţie etalon de taliu pentru lucru. Se diluează 5 ml din soluţia de bază la 500 ml, cu apă, se obţine un etalon de lucru conţinînd 1 μg Tl/ml.

Mod de lucru. Se cîntăreşte circa 1 g de pulbere de rocă, într-o capsulă sau într-un creuzet de platină, şi se evaporă pînă la uscare cu 5 ml acid fluorhidric concentrat. Se răceşte, se adaugă încă 5 ml acid fluorhidric împreună cu 2 ml acid sulfuric 20 N, apoi se repetă evaporarea mai întîi pînă la fumegarea acidului sulfuric, apoi pînă la uscare completă. Se adaugă cîţiva ml de apă la reziduu, se încălzeşte încet şi se sfărîmă reziduul. Se clăteşte reziduul cu apă, trecîndu-l într-un pahar de laborator de 100 ml, se adaugă 5 ml acid bromhidric concentrat şi se evaporă pînă la uscare. Se umezeşte reziduul uscat cu acid bromhidric concentrat saturat cu brom şi, din nou, se evaporă pînă la uscare. Se repetă evaporarea cu acid bromhidric şi brom, dar de această dată nu se lasă reziduul să ajungă la uscare. Se dizolvă acest reziduu în 25 ml acid bromhidric N saturat cu brom şi se transvazează într-o pîlnie de separare de 100 ml.

Se adaugă la soluţie 25 ml eter dietilic saturat cu acid bromhidric şi se agită, prin scuturare, timp de 1 minut, pentru a se extrage taliul. Se lasă să se separe stratele şi se dă la o parte extractul de eter. Se adaugă încă 25 ml eter saturat cu acid bromhidric N şi se repetă extracţia. Se scurge şi se aruncă stratul de apă. Se combină extractele de eter, se spală cu 2—3 ml de acid bromhidric N şi se scurge stratul de eter într-un pahar de 100 ml. Se elimină eterul prin evaporare pe o baie de apă.

Se adaugă 2 ml de acid clorhidric concentrat la reziduu, apoi 2 ml apă de brom, şi se evaporă pînă la uscare. Se repetă încă de două ori această operaţie de adăugări şi evaporări, în final dizolvînd reziduul uscat în 3 ml de acid clorhidric N. Apoi se adaugă 2 ml apă de brom şi se încălzeşte pe o plită fierbinte, pentru a se elimina tot bromul liber. Se răceşte soluţia, se trece într-o pîlnie de separare de 100 ml, se diluează

la 25 ml cu apă și se adaugă 1 ml soluție de verde strălucitor. Se agită, prin scuturare, timp de 1 minut, apoi se adaugă exact 5 ml acetat de amil și, din nou, se agită pentru a se extrage complexul de verde de taliu. Se lasă să stea 20—30 minute, apoi se separă stratul organic și se măsoară densitatea optică în cuve de 1 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 627 nm. Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unei soluții reactive martor, preparată în același mod dar fără pulbere de rocă.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 1—5 ml din soluția etalon de taliu (care conține 1—5 g taliu), în pahare separate, de cîte 100 ml. În fiecare se adaugă cîte 2 ml de acid clorhidric concentrat și 2 ml apă de bron. Se evaporă fiecare soluție pînă la uscare pe o plită, apoi se repetă încă de două ori operațiile de adăugare și evaporare. Se adaugă 3 ml acid clorhidric N, 10 mg bromură de potasiu și 2 ml apă de brom.

Se încălzește soluția, pentru a se elimina bromul liber, și se continuă așa cum s-a arătat mai sus pentru soluția care conține pulbere de rocă. Se construiește diagrama relației dintre densitatea optică și concentrația de taliu (fig. 91).

DETERMINAREA FLUORIMETRICĂ

Complexul de taliu (III) cu rodamina B prezintă o fluorescență violetă în soluție de benzen, reacție care poate servi la determinarea fluorimetrică a taliului. În mod similar se comportă aurul, galiul și stibiul (V). O metodă de determinare a taliului prin această reacție a fost descrisă de Matthews și Riley [10]. Proba de rocă a fost descompusă prin evaporare cu acid azotic și acid fluorhidric, iar taliul a fost oxidat la starea trivalentă cu brom și separat prin cromatografie cu schimbători de ioni.

Reactivi: *Eter dietilic redistilat*

Dioxid de sulf. Soluție apoasă saturată

Apă de brom saturată

Soluție de romdamină B. Se dizolvă 0,1 g reactiv solid în 100 ml acid clorhidric 3,5 N.

Coloană schimbătoare de ion. Se îndepărtează materialul cu granulație de 50—100 mesh din Deacidit FF sau o rășină similară, prin decantare în apă. Se dizolvă de două ori cu acid clorhidric 2 M, se spală bine cu apă și se introduce într-o coloană cu diametrul de 6 mm, într-un strat cu grosimea de circa 75 mm.

Soluție etalon de taliu de bază. Se dizolvă 0,065 g de azotat talos în 500 ml apă. Această soluție conține 100 μg Tl/ml.

Soluție etalon de taliu pentru lucru. Se prepară din soluția de bază prin diluare, înainte de întrebuințare, pentru a obține o soluție cu concentrație de 0,5 μg Tl/ml și o concentrație de 2,7 M în acidul clorhidric.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de pulbere de rocă silicatică (v. nota 1) într-un pahar de 50 ml din PTFE, apoi se adaugă 10 ml acid fluorhidric concentrat și 5 ml acid azotic concentrat. Se acoperă paharul și se pune la încălzire peste noapte pe o baie de abur. Se clătește capacul și se dă la o parte, apoi se evaporă conținutul paharului pînă la uscare, pe o baie de abur. Se umezește reziduul uscat cu puțin acid azotic concentrat și se evaporă pînă la uscare. Se repetă evaporarea cu puțin acid azotic pînă la uscare. Apoi se repetă de încă două ori evaporarea, dar cu acid clorhidric 6,5 M, pentru a elimina ionii de nitrat.

La reziduul uscat se adaugă 7,7 ml acid clorhidric 6,5 M și 20—25 ml apă. Se încălzește pînă cînd toate sărurile solubile s-au dizolvat în apă, după care se diluează la 500 ml cu apă și se adaugă 5 ml apă de brom. Se lasă această soluție să percoleze prin coloana schimbătoare de ion, la un ritm de circa 3 ml/min. Se spală coloana cu 20 ml apă, apoi cu 350 ml acid azotic 0,5 M și 250 ml acid clorhidric 0,5 M, pentru a elua elementele care interferă. Se clătește cu 25 ml de apă și se elimină taliul din coloană prin eluție cu 35 ml de soluție saturată de dioxid de sulf. Se colectează eluatul într-un pahar mic de silice, se adaugă 1 ml de acid clorhidric 6,5 M și se evaporă pe o baie de abur pînă la volumul de circa 15 ml. Se elimină ultimele urme de dioxid de sulf, prin adăugarea a 4 ml apă de brom și încălzire.

Se răcește, se adaugă încă 3 ml apă de brom și se transvazează într-o pîlnie de separare de 50 ml, folosind cel mult 5 ml acid clorhidric, 0,3 M pentru a efectua transferul. Se adaugă 15 ml de eter redistilat și se agită, prin scuturare, pentru a extrage taliul.

Se scurge și se aruncă stratul organic și se repetă extracția cu încă 15 ml eter. Se combină extractele și se spală cu 5 ml acid clorhidric 0,3 M. Se scurge stratul de acid și se transformă extractul de eter într-un pahar mic care conține 5 ml acid clorhidric 2,7 M. Se lasă să se evapore eterul și se oxidează taliul cu 1 ml apă de brom. Se încălzește lent, pentru a se elimina apa de brom în exces (v. nota 2), apoi se transferă conținutul într-o pîlnie de separare de 50 ml, folosind 5 ml acid clorhidric 2,7 M. Se adaugă 2 ml soluție de rodamină B plus 5 ml de benzen și se agită, prin scuturare, timp de 2 minute, pentru a extrage complexul. Se măsoară fluorescența extractului la 600 nm, folosind excitația la aproximativ 546 nm.

Se măsoară, de asemenea, fluorescența unui extract reactiv martor, preparat în mod identic dar fără pulbere de rocă.

Se construiește de asemenea o curbă de etalonare, din alicote de soluție de taliu cu concentrația de 0,05 pînă la 1,5 g Tl/ml. Acestea vor fi preluate în pahare mici care conțin acid clorhidric 2,7 M și 1 ml apă de brom. Se încălzesc lent pentru a se îndepărta excesul de brom și se

continuă cum s-a arătat mai înainte. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de taliu, obținînd curba de etalonare.

Note

1. Se folosește o cantitate de pulbere de rocă suficientă pentru a da o concentrație de 0,05 la 1,5 g Tl.

2. Se va evita supraîncălzirea în acest stadiu (nu se va depăși temperatura de 70°).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SHAW D. M., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1952) **2**, 118.
2. BROOKS R. R. and AHRENS L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **23**, 100.
3. CLARKE R. S. Jr. CUTTITTA F., *Anal. Chim. Acta* (1958) **19**, 555.
4. VOSKRESENSKAYA N. T., *Zavod. Lab.* (1958) **24**, 395.
5. PATROVSKY V., *Chem. Listy* (1963) **57**, 961.
6. OSHMAN V. A., *Trudy Ural'sk Nauch.-Issled. i Proekt. Inst. Medn. Prom.* (1963) (7), 417.
7. MINCZEWSKI J., WIETESKA E. and MARCZENKO Z., *Chem. Anal., Warsaw* (1961) **6**, 515.
8. VOSKRESENSKAYA N. T., *Zhur. Anal. Khim.* (1956) **11**, 623.
9. KUZNETZOV V. I. and MYASOEDOVA G. V., *Zhur. Prikl. Khim.* (1956) **29**, 1875.
10. MATTHEWS A. D. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1969) **48**, 25.

45. THORIU

OCURENȚĂ

Geochimia thoriului a fost examinată, împreună cu cea a uraniului, de către Adams et al. [1]. Thoriul nu apare în conținuturi importante în rocile magmatice formate în stadiul timpuriu al separării magmelor ci se concentrează în magmele reziduale, deci în roci granitice, mai ales în pegmatite granitice. În tabelul 41 sînt date valorile medii ale conținutului de thoriu din unele roci silicatice, întocmit după date raportate de Turekian și Wedepohl [2], Whitfield et al. [3], precum și de alți cercetători.

Tabelul 41. **Conținuturile de thoriu ale unor roci silicatice**

Tipuri de roci	Conținut Th, ppm
Roci ultrabazice	0,003
Bazalte și diabaze	2
Sienite	10
Granit	10
Granodiorit	12
Argile coesive	12
Calcare	1

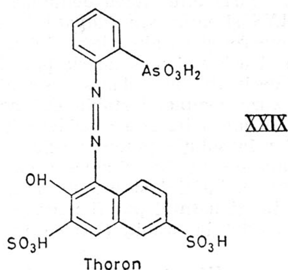
Cea mai mare parte a thoriului din rocile silicatice este prezentă în minerale accesorii, în special în minerale ale pămînturilor rare — monazit și allanit; în cantități mai mici apare în zircon, sfen și epidot.

Se cunosc două minerale proprii de thoriu, ambele fiind constituenți minori ai pegmatitelor granitice; acestea sînt thorianitul (Th, U)O_2 și thoriul $ThSiO_4$.

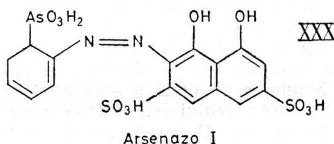
DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ

Depozitele nisipoase și rocile pegmatitice care conțin cantități apreciabile de thoriu pot fi descompuse prin topire cu hidroxid de potasiu, iar thoriul se poate recupera prin precipitare ca fluorură insolu-

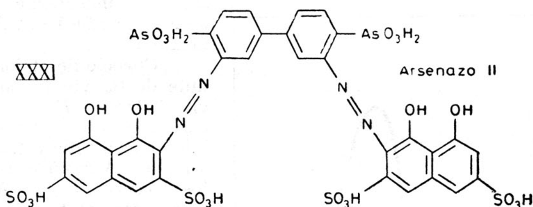
bilă. După separarea de pămînturi rare și de alte elemente, thoriul se precipită sub formă de oxalat, se calcinează și se cîntărește ca oxid. Acest procedeu gravimetric se poate aplica la roci silicatice obișnuite numai dacă se ia o probă foarte mare; în prezent este înlocuit cu metode fotometrice.

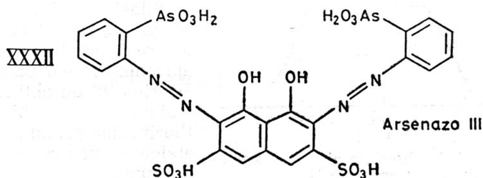


Thoron



Arsenazo I





Thoronul mai poartă alte cîteva denumiri, între care *thorone thoronol, thorin, APANS* și *naftarsen (naphtarsen)*. Selectivitatea acestui reactiv (care reacționează și cu alte elemente) poate fi îmbunătățită prin efectul de mascare al acidului mesotartric [4]. *Arsenazo I* și *II* sînt mai sensibili la thoriu decît thoronul dar se aseamănă cu acesta din urmă prin aceea că formează complecși stabili cu thoriul și alte elemente în soluție slab acidă. Arsenazo III este considerabil mai sensibil și, în plus, poate fi folosit chiar în soluție puternic acidă. Aceasta asigură o selectivitate crescută față de thoriu; singurele elemente care interferă în acest caz sînt zirconiul, hafniul și uraniul (IV). În limitele conținuturilor obișnuite zirconiul și hafniul pot fi mascate cu acid oxalic, iar uraniul (IV) poate fi oxidat la uraniu (VI) care nu reacționează cu arsenazo III.

Reactivul *arsenazo III* este o pulbere de culoare roșu-închis care se dizolvă în apă, dînd o soluție de culoare roșu-trandafiriu. Complexul de thoriu are culoare verde de smarald, însă, de regulă, soluțiile au culoare purpurie (roșu închis-violet) în prezența excesului de reactiv. Spectrul de absorbție al complexului de thoriu este arătat în fig. 92. La 665 nm, care este lungimea de undă a absorbției maxime a complexului de thoriu, absorbția reactivului este redusă totuși. Ca și la alți complecși ai reactivului arsenazo III, banda de absorbție a complexului de thoriu este foarte îngustă; de aceea trebuie multă atenție pentru a fi siguri ca măsurările densității optice să se facă la valoarea lor maximă.

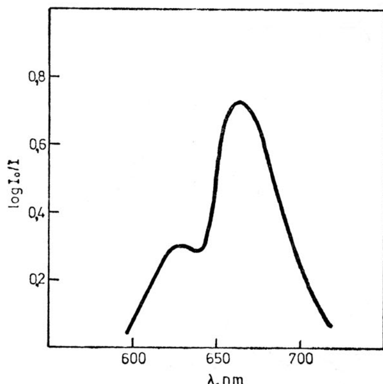


Fig. 92. Spectrul de absorbție al complexului de thoriu cu arsenazo II.

Curbele de etalonare obținute de Savvin [5] și de Savvin și Bareev [7] arată o schimbare curioasă a pantei curbei la o concentrație a thoriului de 0,4 ppm. Această comportare a fost confirmată și de Abbey [6], care a constatat că într-o soluție acidă de amestec de acizi clorhidric-percloric, această frîngere a pantei curbei de etalonare apare la concentrația de aproximativ 0,6 ppm. May și Jenkins [8] au obținut curbe de etalonare lineare pînă la 2 ppm thoriu, dar propun să se facă o etalonare pentru intervalul 0—0,4 ppm.

Metode de separare. Pentru separarea thoriului se pledează pentru aplicarea următoarelor metode: schimbul de ioni, cromatografie în coloană, extracția cu solvenți și precipitarea.

Nici una dintre acestea nu permit, însă, separarea printr-o singură operație; de aceea, mai mulți cercetători sugerează sau recomandă combinarea a două sau mai multe procedee. Se folosesc rășini schimbătoare de ioni pentru eliminarea acelor elemente care formează cu thoriul complecși anionici în soluția de clorură și nu formează complecși cu alte elemente [8]. Uraniul și zirconiul — elemente care pot să interfere în determinarea fotometrică a thoriului cu arsenazo III — pot fi separate prin acest procedeu. Pămînturile rare, care, de asemenea, interferă în determinarea thoriului, însoțesc thoriul în eluat.

Culkin și Riley [9] au aplicat un procedeu de extracție cu fosfat tributilic pentru a recupera thoriul, zirconiul (+hafniul) și ceriul din roci silicatice și au separat aceste elemente într-o coloană cu rășină schimbătoare de cation. Pentru eluarea zirconiului (+hafniul) și thoriului se folosesc soluții de acid oxalic.

Pentru analiza minereurilor și mineralelor de thoriu s-a folosit cromatografia în coloană cu pulpă de celuloză, cu sau fără alumină [10, 11], dar aceasta metodă nu pare a avea aplicare la analiza rocilor silicatice.

Extracția cu solvenți are, de asemenea, aplicații limitate în acest domeniu al analizelor. De menționat, totuși extracția cu oxid de mesitil [12] și extracția cu fosfat tributilic (menționată mai înainte), care poate fi folosită pentru a recupera thoriul cu zirconiu și ceriu.

Unul dintre cele mai vechi procedee de recuperare a thoriului este precipitarea sub formă de oxalat. Aceasta a fost aplicată de Abbey [6], care a utilizat calciu ca purtător, înainte de determinarea fotometrică. În precipitatul de oxalat, thoriul este acompaniat de pămînturi rare.

Pămînturile rare și thoriul pot fi precipitate împreună ca fluoruri insolubile, în care caz, de asemenea, poate fi folosit calciu ca purtător [13]. Separarea thoriului de pămînturile rare se poate face prin precipitarea primului sub formă de iodat dintr-o soluție de acid azotic [14, 15].

Pakalns [16] a efectuat o extracție cu amină cu catenă lungă, pentru a elimina zirconiul și ferul în cantități mari, însă la multe dintre rocile silicatice titaniul care rămîne cu thoriul poate să interfere în determinare.

Procedeul care se prezintă, în detaliu, mai jos a fost descris de May și Jenkins [13]. Roca de analizat se descompune prin evaporare cu acid fluorhidric și acid azotic, iar thoriul, pămînturile rare și calciul sînt precipitate împreună ca fluoruri, după adăugare de soluție de calciu ca purtător. Pentru separarea thoriului de alte elemente se fac separări cu hidroxid de potasiu și iodat de potasiu, apoi se trece la determinarea fotometrică cu arsenazo III.

Reactivi: *Soluție purtătoare de ioni de calciu.* Se dizolvă 5 g carbonat de calciu într-un amestec format din 100 ml acid azotic concentrat și 200 ml apă. Se fierbe pentru a se elimina dioxidul de carbon, se răcește și se diluează la 500 ml, cu apă.

Soluție de acid fluorhidric de spălare. Se diluează 5 ml acid fluorhidric concentrat cu 95 ml apă.

Soluție de fer purtătoare. Se dizolvă 0,875 g azotat feric hexahidratat în 100 ml de apă în care s-a pus 1 ml de acid azotic concentrat.

Soluție de mercur purtătoare. Se dizolvă 0,158 g de azotat mercuric în 2 ml de acid azotic 8 N și se diluează la 100 ml cu apă.

Soluție de acid oxalic. Se dizolvă 50 g de dihidrat într-un amestec fierbinte compus din 500 ml apă și 500 ml acid clorhidric concentrat.

Soluție concentrată de hidroxid de potasiu. Se dizolvă 50 g hidroxid de potasiu în 50 ml de apă.

Soluție de hidroxid de potasiu pentru spălare. Se diluează 5 ml din soluția concentrată pînă la 1 l, cu apă.

Soluție de iodat de potasiu. Se dizolvă 15 g iodat de potasiu în apă și se diluează la 250 ml.

Soluție de iodat de potasiu pentru spălare. Se amestecă împreună 3 ml perhidrol 30% și 100 ml din soluția de iodat de potasiu, apoi se diluează la 500 ml cu apă.

Soluție de 8-hidroxichinolină. Se dizolvă 0,5 g reactiv solid în 100 ml apă în care s-a pus 1 ml de acid azotic concentrat.

Soluție de perhidrol (de concentrație 3% și 30%).

Soluție de arsenazo III. Se macină 50 mg de reactiv cu 1 ml de apă și se diluează cu apă la 100 ml. Se prepară proaspătă zilnic.

Soluție etalon de thoriu de bază. Se topește o cantitate de 0,114 g oxid de thoriu pur cu 2 g hidroxid de potasiu. Se extrage topitura cu apă, se acidizează cu acid clorhidric adăugînd 25 ml în exces. Se încălzește pînă cînd dizolvarea este completă, se răcește apoi se diluează la volum cu apă, într-un balon de 1 litru. Această soluție conține 100 μg Th/ml.

Soluție standard de thoriu pentru lucru. Se transferă 5 ml din soluția de bază într-un balon gradat de 500 ml, se adaugă 25 ml acid clorhidric concentrat și se diluează la volum cu apă. Această soluție conține 1 μg Th/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește 1 g de pulbere din proba de rocă într-o capcapsulă de platină, se umezește cu apă, se adaugă 10 ml acid azotic concentrat și 10 ml acid fluorhidric concentrat și se evaporă pînă la uscare pe o baie de abur. Se lasă să se răcească, se adaugă 5 ml acid azotic con-

centrat și 5 ml acid fluorhidric concentrat și se evaporă din nou pînă la uscare, pe baia de abur. Se repetă evaporarea pînă la uscare de 4—5 ori, cu cantități mici de acid azotic concentrat și, după aceea, se dizolvă reziduul de azotat prin încălzire cu 5 ml acid azotic concentrat și 30 ml apă.

Dacă și după aceea mai rămîne un reziduu, se colectează pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu apă fierbinte, se calcinează și se topește într-un creuzet de platină cu o mică cantitate de carbonat anhidru de sodiu. Se extrage topitura cu apă, se acidizează cu acid azotic, se încălzește pentru a desăvîrși dizolvarea și se adaugă la soluția principală de rocă (v. nota 1).

Se transferă soluția în care este dizolvată roca, sau o alicotă din aceasta (v. nota 2) într-o capsulă de platină, se adaugă 5 ml din soluția de calciu purtătoare și se evaporă pînă la uscare. Se umezește reziduul uscat cu apă, se adaugă 20 ml acid fluorhidric concentrat și 20 ml apă, apoi se lasă să stea pe o baie de abur timp de 2 ore. Se lasă să se răcească. Se amestecă în soluție o hîrtie de filtru de 9 cm și se colectează pulpa, împreună cu precipitatul de fluorură, pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate fină și care a fost spălată în prealabil cu soluție de acid fluorhidric de spălare. Se spală bine reziduul cu soluția apoasă și se înlătură filtratul și lichidul de spălare.

Se transferă hîrtia și reziduul într-un creuzet de platină, se usucă, apoi se topește cu 2 g pirosulfat de potasiu. Se lasă să se răcească și se dizolvă topitura în aproximativ 10 ml de apă în care s-au pus și 2 ml acid azotic. Se clătește soluția trecîndu-se într-un pahar de 400 ml și se diluează cu apă la volumul de aproximativ 150 ml. Se adaugă 1 ml din soluția purtătoare de ioni de fer, 2 picături de perhidrol concentrat, apoi soluție concentrată de hidroxid de potasiu, pînă cînd se neutralizează acidul prezent și apoi 15 ml în exces. Se pune paharul pe o baie de abur, se încălzește timp de circa 15 minute apoi se colectează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate mare. Se clătește paharul și se spală precipitatul de cîteva ori cu soluție de hidroxid de sodiu pentru spălare.

Se clătește cu apă reziduul și se trece într-un pahar de 100 ml, apoi se adaugă 1 ml soluție de 8-hidroxichinolină. Se umezește hîrtia cu 1 ml din soluția diluată de perhidrol, apoi cu 2 ml de acid azotic concentrat, cald, adăugat lent, picătură cu picătură. Cînd hîrtia s-a zvîntat, se adaugă 5 ml apă fierbinte și se lasă din nou să se zvînte. Se repetă această operație de încă două ori pentru siguranță că tot reziduul de pe ea a fost îndepărtat.

Prin pipetare, se adaugă 10 ml soluție de iodat de potasiu în pahar, urmată de 5 ml soluție de mercur purtătoare, agitînd în continuare. Se lasă paharul să stea într-o baie de gheață 45 minute. Se introduce și se amestecă o mică cantitate de pulpă de hîrtie de filtru macerată și se precipită pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate fină. Se clătește paharul și se spală precipitatul de 8—10 ori cu soluție de iodat de potasiu de spălare răcită la gheață. Se dau la o parte filtratul și lichidul

de spălare. Se dizolvă precipitatul de filtru adăugînd 5 ml de acid clorhidric 6 N cald, și clătind cu 5 ml de apă fierbinte. Se repetă această adăugare de acid clorhidric și apă de încă două ori colectînd soluția și lichidele de spălare într-un pahar de 50 ml. Se pune paharul pe o baie de abur și se evaporă pînă la uscare. Se umezește reziduul cu 2 ml de acid clorhidric concentrat și se evaporă, din nou, pînă la uscare.

Se adaugă 1,6 ml acid clorhidric 6 N în pahar, umezind reziduul și pereții paharului. Se adaugă apoi 3 ml de apă, se acoperă cu o sticlă de ceas și se încălzește 5 minute pe o baie de abur. Se lasă să se răcească, și se transferă conținutul prin clătire într-un balon gradat de 25 ml, folosind cîteva porții de apă care să nu depășească volumul total de 8 ml. Se adaugă 10 ml soluție de acid oxalic, apoi 2 ml soluție de arsenazo III. Se diluează la volum cu apă și se amestecă bine.

Se măsoară densitatea optică a soluției în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat pentru lungimea de undă de 665 nm, folosind o soluție de referință în care nu se adaugă thoriu, și care se prepară cum se arată mai jos pentru curba de etalonare.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de pînă la 10 ml de soluție etalon conținînd pînă la 10 μg thoriu în pahare separate de cîte 25 ml. Se evaporă, fiecare, pînă la uscare, apoi se adaugă cîte 1,6 ml acid clorhidric 6 N. Soluția din fiecare pahar se transvazează, apoi, în cîte un balon gradat de 25 ml, se adaugă cîte 10 ml soluție de acid oxalic și 2 ml soluție de arsenazo III, după care se diluează la volum cu apă. Se măsoară densitatea optică a fiecăruia comparativ cu a soluției în care nu s-a adăugat tohiu, așa cum s-a arătat mai înainte (la soluția care conține proba). Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de thoriu.

Note

1. Zirconiul și alte minerale silicatice rezistente se descompun cel mai bine cu carbonat de sodiu, așa după cum s-a arătat.

Dacă reziduul se compune în principal din minerale oxidice, atunci el se topește cu pirosulfat de potasiu. Se extrage soluția cu apă, se topește prin adăugare de acid azotic diluat, se adaugă 1 ml soluție de fer purtătoare și se precipită ferul, thoriul și alte elemente cu amoniac. Se colectează precipitatul, se dizolvă în acid azotic diluat și se adaugă la soluția principală de rocă.

2. Acest procedeu este destinat pentru roci silicatice care conțin 0—10 ppm thoriu. Multe roci silicatice au concentrații de thoriu mai mari; pentru acestea se poate lua o cantitate mai mică de probă. Ca alternativă, soluția de acid azotic în care se dizolvă roca se poate dilua la volum și se pot lua alicote de soluție conținînd 10 μg Th sau mai puțin pentru etape ulterioare de analiză.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU SEPARARE PRIN SCHIMBARE DE ANION*

În procedeul descris mai jos, după descompunerea materialului silicatic, fluorul este complexat cu acid boric, iar soluția de azotat se transferă într-o coloană de rășină schimbătoare de anion puternic bazică. Rășina se spală cu acid azotic diluat, pentru a elimina elementele care interferă, iar thoriul se recuperează prin eluție cu acid clorhidric. Pentru finalizarea determinării spectrofotometrice se utilizează thoron sau arsenazo III.

Reactivi: *Rășină schimbătoare de ioni* Dowex 1×8, de 100—200 mesh sub formă de clorură. Se convertește cu acid azotic 8 M pînă cînd ionii de clorură nu se mai pot detecta în apa de spălare. Se folosește sub forma unei coloane scurte conținînd circa 5 g rășină. După folosire se regenerează prin spălare cu acid azotic 8 M.

Soluție de thoron 0,1% în apă.

Soluție de arsenazo III 0,2%, în apă.

Soluție de permanganat de potasiu 2%, în apă.

Acid azotic 8 M și M. Se diluează acid azotic concentrat (16 M) cu apă. Se lasă să se răcească înainte de întrebuințare.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de probă de 0,5—2 g (pulbere fină), în funcție de cantitatea de thoriu care se presupune că se găsește în probă, într-o capsulă de platină sau PTFE, se umezește cu apă, se adaugă 10 ml acid azotic concentrat și 10 ml acid fluorhidric concentrat și se evaporă pînă la uscare pe o baie de abur. Se repetă evaporarea cu alte cantități din aceiași acizi, după cît este necesar, pentru a îndepărta toată silicea. Se repetă apoi evaporarea cu porții de cîte 5 ml de acid azotic pentru a elimina fluorul. Se adaugă 50 ml de acid azotic concentrat și 5 g acid boric, apoi se evaporă din nou pînă la uscare. Se dizolvă reziduul în 10 ml acid azotic M, se filtrează eventualul exces de acid boric, se spală reziduul cu puțin acid azotic M și se diluează filtratul cu un volum egal de acid azotic concentrat (v. notele 1 și 2).

Se transferă soluția în coloana schimbătoare de anion (preparată în prealabil) și se eluează într-un ritm de 2—3 ml/min, cu 200 ml acid azotic 8 M. Se eluează thoriul cu 200 ml acid clorhidric 6 M și se evaporă eluatul, pînă la uscare, pe o baie de abur. Se adaugă 1 ml de acid clorhidric M și 1 ml permanganat de potasiu la reziduu și din nou se evaporă, pînă la uscare, pe o baie de abur. Se dizolvă reziduul, care poate să conțină dioxid de mangan precipitat, în 10 ml acid clorhidric concentrat, apoi din nou se evaporă, pînă la uscare, pe baia de abur. Determinarea se continuă folosind una dintre următoarele metode.

---

* Vezi și Determinarea spectrofotometrică a thoriului de la cap. Uraniu.

I. *Determinarea cu thoron.* Se dizolvă reziduul în 5 ml acid clorhidric 0,1 M, se adaugă 1 ml soluție de thoron și cîteva cristale de acid ascorbic, apoi se diluează la volum, într-un balon gradat de 10 ml, cu acid clorhidric 0,1 M. Se măsoară densitatea optică a soluției la lungimea de undă de 545 nm, folosind ca referință o soluție reactivă martor și se determină conținutul de thoriu prin raportare la o curbă de etalonare obținută prin determinări pe soluții conținînd 0—10 μg Th/ml.

II. *Determinarea cu arsenazo III.* Se adaugă la reziduu cîteva picături de acid formic și 10 ml de acid clorhidric concentrat și se evaporă, pînă la uscare, pe o baie de abur pentru eliminarea urmelor de azotat. Se dizolvă 5 ml de acid clorhidric concentrat, se adaugă 1 ml soluție de arsenazo III și se diluează la volum, cu apă, într-un balon gradat de 10 ml. Se măsoară densitatea optică a acestei soluții, prin comparare cu o soluție martor la lungimea de undă de absorbție maximă (nota 3) și apoi se determină conținutul de thoron, prin raportare la o curbă de etalonare preparată din soluții care conțin 0 pînă la 1 μg Th/ml.

Note

1. Thoritul și alte minerale accesorii care conțin cantități apreciabile de thoriu nu pot fi descompuse complet prin această metodă. Dacă reziduul colectat pe filtru conține încă granule nedizolvate, thoriul eventual prezent în acesta trebuie recuperat prin calcinarea și topirea reziduului cu puțin carbonat de sodiu, acidizare cu puțin acid azotic și adăugare la soluția principală din rocă.

2. În acest stadiu, soluția trebuie să fie limpede și fără oxizi precipitați de fer și titaniu. Dacă se obține o soluție voalată, aceasta se lasă să stea peste noapte și apoi se filtrează înainte de separarea cu schimbător de ioni.

3. Aceasta a fost determinată ca fiind de 665 nm; ținînd seama, însă, de îngustimea benzii de absorbție, va trebui ca absorbția maximă să se determine cu instrumentul folosit.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ADAMS J. A. S., OSGOOD J. K. and ROGERS J. J. W., *Phys. Chem. Earth* (1959) **3**, 298.
2. TUREKIAN K. K. and WEDEPHOL K. H., *Bull. Geol. Soc. Amer.* (1961) **72**, 175.
3. WHITFIELD J. M., ROGERS J. J. W. and ADAMS J. A. S., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1959) **17**, 248.
4. FLETCHER M. H., GRIMALDI F. S. and JENKINS L. B., *Analyt. Chem.* (1957) **29**, 963.

5. SAVVIN S. B., *Dokl Akad. Nauk SSSR* (1959) **127**, 1231.
6. ABBEY S., *Anal. Chim. Acta* (1964) **30**, 176.
7. SAVVIN S. B. and BAREEV V. V., *Zavod. Lab.* (1960) **26**, 412.
8. ARNFELT A-L. and EDMUNDSSON I., *Talanta* (1961) **8**, 473.
9. CULKIN F. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1965) **32**, 197.
10. WILLIAMS A. F., *Analyst* (1952) **77**, 297.
11. KEMPER N. F., *Analyst* (1952) **77**, 78.
12. LEVINE H. and GRIMALDI F. S., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1958) **14**, 93.
13. MAY I. and JENKINS L. B., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 525-D, p. 192, 1965.
14. GRIMALDI F. S., JENKINS L. B. and FLETCHER M. H., *Analyt. Chem.* (1957) **29**, 848.
15. FURTOVA E. V., SADOVA G. F., IVANOVA V. N. and ZAIKOVSKII F. V., *Zhur. Anal. Khim.* (1964) **19**, 94.
16. PAKALNS P., *Anal. Chim. Acta* (1972) **58**, 463.

46. TITANIU

OCURENȚĂ

Abundența generală a titaniului în rocile silicatice terestre a fost estimată de Clarke și Washington [1] la 0,64%. Valoarea concordă cu aceea de 0,61% estimată de Hevesy [2] pentru analiza probelor de silicați complecși, dar este, probabil, prea mare; aceasta se datorează, în parte, includerii unei proporții prea mari de roci bazice și roci rare bogate în titaniu, iar, în parte, unor tendințe ale analizelor mai vechi spre rezultate superioare celor reale [3].

Cantitatea de titaniu prezentă în anumite roci silicatice variază între sub 0,1% în unele granitice și alte roci acide și pînă la 10% sau mai mult în anumite roci bazice (de exemplu în unele norite). În general, rocile bazice conțin cu mult mai mult titaniu decît rocile acide, așa cum rezultă din tabelul 42, sintetizat după date de analiză publicate în Marea Britanie.

Tabelul 42. **Conținuturile de titaniu ale unor roci silicatice**

Tipuri de roci	Conținut Ti, %
Granit	0,11
Picrit, peridotit, serpentină	0,27
Diorit și granodiorit	0,67
Andezit și trahiandezit	0,79
Dolerit, gabbro și alte roci bazice	1,23

Ionul de titaniu nu intră cu ușurință în rețeaua cristalină silicatică, și titaniul prezent în magma parentală se concentrează, în cea mai mare parte, în minerale accesorii în procesul diferențierii magmatice.

Deși rare, se cunosc mai multe minerale silicatice care conțin titaniu și care au o ocurență sporadică în roci alcaline bazice și calco-alcaline, dar mineralele de titaniu cele mai frecvente sînt rutilul, ilmenitul, magnetitul titanifer, sfenul și perovskitul.

Rutilul și ilmenitul sînt deosebit de rezistente la acțiunea de alterare și ca atare se întîlnesc în sedimente reziduale; altele, cum sînt sfenul și perovskitul se pot acumula pe această cale, dar pot să fie și descompuse. Titaniul care trece în soluție pare să fie îndepărtat prin hidroliză și încorporat ulterior în sediment. De aceea, conținutul de titaniu al depozitelor reziduale este apropiat de cel al rocilor magmatice,

0,2—1% Ti, sau mai ridicat în locuri în care se acumulează minerale mai bogate în acest element. Rocile carbonatice conțin cantități mai mici de titaniu, nedepășind, în general, 0,1% Ti, de regulă 0,01% sau chiar mai puțin.

CONSIDERAȚII ASUPRA METODELOR DE ANALIZĂ

În analiza chimică, mineralele de titaniu sînt considerabil mai rezistente la descompunere decît matricea silicatică în care sînt incluse, astfel că este necesară o asigurare că toate granulele minerale sînt atacate complet. Majoritatea mineralelor accesorii pot fi descompuse prin evaporare pînă la fumegare cu un amestec de acid sulfuric și acid fluorhidric. Unele granule de perovskit s-ar putea să rămînă neatacate dacă acest mineral este prezent într-o proporție importantă; de regulă, însă, și acestea se descompun printr-o a doua evaporare. Amestecurile de acid fluorhidric cu acid fie azotic, fie percloric nu sînt suficient de efective pentru această descompunere. Cel mai eficient procedeu de descompunere pare să fie o singură evaporare, pînă la uscare, cu acid sulfuric și acid fluorhidric, urmată de o topire cu pirosulfat de potasiu. Operația se poate face într-un singur creuzet de platină și pe această cale se elimină și fluorul, care dacă este prezent interferă în determinarea titaniului.

Pînă nu de mult, pentru determinarea titaniului se foloseau metode gravimetrice și, în unele cazuri, titrimetrice pentru rocile conținînd 2—3% sau mai mult titaniu, dar în prezent se aplică, de regulă, metode spectrofotometrice chiar pentru roci cu conținuturi mai mari. Există destui reactivi pentru titaniu, deși numai cîțiva dintre ei sînt specifici; toți se bazează pe formarea de complecși colorați cu titaniul în soluție acidă. Cel mai frecvent folosit este perhidrolul; metoda asigură, în adevăr, o precizie înaltă, însă nu este foarte sensibilă (v. tabelul 43).

Doi dintre reactivii mai sensibili sînt *acidul cromotropic* (acidul 1,8 dihidroxinaftalen-3,6-disulfonic) și *tironul* (acidul 1,2-dihidroxibenzen-3,5-disulfonic. Mai puțin expusă la interferență din partea altor ioni metalici este reacția cu *diantipiril-metan* [5]. Acești trei reactivi sînt cam de 20 ori mai sensibili decît perhidrolul (tabelul 43).

Unii autori, mai ales Walsh, au constatat interferența multor elemente (fer, aluminiu, mangan, calciu sodiu și potasiu) în determinarea prin spectroscopia de absorbție atomică.

Tabelul 43. **Absorbtivitatea molară a unor agenți pentru titaniu**

Reactivul	Absorbtivitatea
Perhidrol	740
Acid cromotropic	17 400
Tiron	15 000
Diantipirilmetan	13 000*

* Polyak [5] indică 18 000.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU PERHIDROL

Metoda are la bază complexul de culoare galbenă pe care titaniul îl formează cu perhidrol în soluție acidă. Valoarea maximă pentru densitatea optică apare la lungimi de undă din intervalul 400—410 nm (fig. 93). Există indicii că poziția picului depinde întrucîtva de condițiile de lucru, dar pentru că banda de absorbție este destul de lată, orice lungime de undă din acest interval poate fi folosită pentru măsurare, fără o reducere apreciabilă a sensibilității.

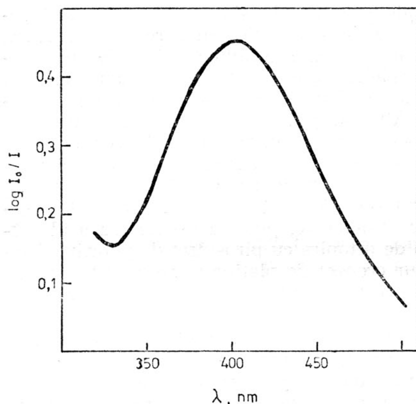


Fig. 93. Spectrul de absorbție al complexului de titaniu cu perhidrol (cuve de 4 cm).

Dintre alte metale care formează complecși colorați cu perhidrol (cum sînt vanadiu, uraniu, niobiu, molibden și, în unele situații, cromul) numai vanadiul este capabil să dea interferențe în determinarea titaniului din roci și minerale, și acesta numai în cazuri rare. Absorbția maximă a soluțiilor care conțin complexul de vanadiu este la lungimea de undă de 460 nm, ceea ce face posibil să se determine atît titaniul cît și vanadiul din aceeași soluție, prin măsurarea densităților lor optice la 400 și respectiv 460 nm. Concentrațiile celor două elemente se pot calcula din următoarele ecuații simultane:

$$\log I_0/I_{(460\ \mathrm{nm})} = a\,(\mathrm{Ti}) + b\,\mathrm{V} \text{ și}$$

$$\log I_0/I_{(460\ \mathrm{nm})} = a'\,(\mathrm{Ti}) + b'\,\mathrm{V},$$

în care *a, a′, b* și *b′* sînt pantele înclinărilor curbelor de etalonare pentru titaniu și vanadiu la cele două lungimi de undă.

Elementele fer, crom și nichel, care formează ioni colorați în soluție, pot să interfere și ele. În rocile silicatice, însă, doar ferul se poate găsi în cantități care să dea naștere la erori importante în determinare; interferența lui se poate evita adăugînd cantități măsurate de acid fosforic în soluția de rocă și în soluțiile standard folosite pentru etalonare.

Ionii de fluorură interferă la determinarea titaniului prin slăbirea culorii galbene. Un ușor efect de diminuare a intensității culorii a fost

observat, de asemenea, în prezența sărurilor alcaline, acidului citric și acidului fosforic, dar acestea nu interferă la determinarea titaniului din roci silicatice. Concentrațiile ridicate de acid pot determina și ele o anumită slăbire a culorii; de aceea, în majoritatea determinărilor trebuie să se folosească acid sulfuric cu concentrație între 1,5 și 3 N. Concentrațiile acidului percloric pot ajunge pînă la 3,5 M, dar acidul clorhidric trebuie evitat, pentru că în acest mediu ferul feros se colorează intens.

Chiar și cantitățile extrem de mici de platină introduse în soluție din creuzete vechi în cursul topirii cu pirosulfat pot descompune catalitic perhidrolul și să ducă la o lentă slăbire a culorii galbene dată de reacția titaniu-perhidrol. O astfel de descompunere a perhidrolului s-a constatat și în cazurile în care probele analizate aveau conținuturi apreciabile de ceriu.

Reactivi: *Perhidrol* 20 sau 30% în volum.

Soluție de pirosulfat de potasiu. Se dizolvă 20 g reactiv în apă și se diluează la 100 ml.

Soluție etalon de titaniu de bază. Se poate prepara fie din oxalat de titanil și potasiu fie din fluotitanat de potasiu, prin cîntărire, evaporare la fumegare cu acid sulfuric și diluare la volum cu apă. Întrucît ambele aceste săruri sînt hidratate, soluțiile obținute trebuie etalonate prin precipitarea titaniului cu amoniac, cupferon sau N-benzoilfenilhidroxilamină, apoi calcinate pînă la oxid. Se mai poate folosi și titaniu metalic pur (vezi nota 1).

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de aproximativ 0,5 g de pulbere de rocă (vezi nota 2) într-un creuzet de platină de 25 ml se adaugă 0,5 ml acid azotic concentrat (v. nota 3), 1 ml acid sulfuric 20 N și 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune creuzetul pe o plită și se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se clătește creuzetul cu puțină apă și se evaporă, din nou, de data aceasta pînă la uscare. Se adaugă 2 g pirosulfat de potasiu la reziduul uscat și se topește în creuzetul acoperit deasupra unei flăcări mici, minimum de timp necesar pentru a rezulta o topitură clară. Se lasă să se răcească.

Se extrage topitura cu apă conținînd 10 ml acid sulfuric 20 N și se trece soluția într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 5 ml acid fosforic, se amestecă soluția, se aduce la semn cu apă și din nou se agită bine (v. nota 4). Se umplu cu soluție două cuve de 1 cm. Într-o cuvă se adaugă doar o picătură de soluție de perhidrol și se amestecă cu o baghetă mică de sticlă. Se măsoară densitatea optică a acestei soluții colorate în comparație cu a soluției din cealaltă cuvă în care nu s-a adăugat perhidrol. Lungimea de undă la care se face măsurarea trebuie să fie cuprinsă în intervalul 400—410 nm. Dacă densitatea optică înregistrată la această lungime de undă este cu mult mai mică de 0,1, atunci măsurarea se va repeta în cuve de 4 cm.

Etalonarea. Această metodă nu este prea sensibilă, dar este foarte precisă și pentru că există o relație lineară între densitatea optică și concentrația de titaniu, se poate folosi un factor de etalonare pentru a converti valorile densităților măsurate în concentrații de titaniu (s-a obținut o densitate optică de 1 000 dintr-o soluție care conținea 11,56 mg TiO_2 în 100 ml). De asemenea se poate folosi o curbă de etalonare care se obține după cum urmează:

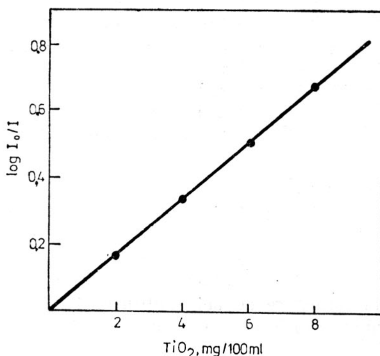


Fig. 94. Curbă de etalonare pentru titaniu cu perhidrol (cuve de 1 cm; lungime de undă de 500 nm).

Se transferă părți alicote de 4—20 ml de soluție etalon de titaniu, care conține 2—10 mg TiO_2, în baloane gradate separate de 100 ml și în fiecare se adaugă 10 ml acid sulfuric 20 N și 10 ml soluție de pirosulfat de potasiu. Se diluează la volum, se amestecă bine și se determină densitățile optice ale soluțiilor din fiecare balon, umplînd două cuve de cîte 1 cm cu fiecare dintre soluții, adăugînd 1 picătură de perhidrol la fiecare dintre perechile de cuve și măsurînd soluția colorată prin comparație cu soluția în care nu s-a adăugat perhidrol, așa cum s-a arătat mai înainte pentru soluția în care este dizolvată proba. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de titaniu, obținînd curba de etalonare (fig. 94).

Note:

1. Pentru prepararea soluției etalon de titaniu din foi de metal se procedează după cum urmează: se cîntăresc 0,149 g într-un pahar de 150 ml, se adaugă 25 ml acid sulfuric 20 N și 50 ml de apă, apoi se fierbe încet pe o plită pînă cînd tot titaniul a trecut în soluție, ceea ce durează, de regulă, 3—4 ore. Apoi se adaugă soluție de perhidrol diluată, picătură cu picătură, pînă cînd culoarea violetă a soluției dispare și apare o culoare slab gălbuie; se va evita, însă excesul de perhidrol. Se adaugă o bucată de platină (un capac de platină) și se fierbe lent soluția pentru a descompune complexul format de titan cu peroxid; se obține soluție fără nici o culoare. Se lasă să se răcească, se trece într-un balon gradat de 500 ml, se mai adaugă încă 25 ml acid sulfuric 20 N și se diluează la volum cu apă. Se amestecă bine. Această soluție conține 0,5 mg TiO_2/ml. Pentru prepararea din dioxid de titan pur, se topesc 0,5 g de oxid cu 2,5 g pulbere de pirosulfat de potasiu, se dizolvă în apă conținînd 50 ml acid sulfuric 20 N și se diluează la 500 ml.

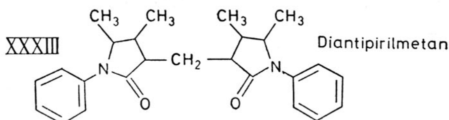
2. Pentru majoritatea rocilor silicatice este suficientă o cantitate de probă de 0,5 g. Dacă se dispune de o cantitate mică de material pentru analiză, se poate utiliza o porție mult mai mică; în acest caz, cantitățile de reactivi și volumele finale se reduc proporțional.

3. Volumul de acid azotic adăugat va fi crescut pentru probele care conțin mult fer feros sau materie organică.

4. Dacă porția de probă care se analizează conține bariu în cantități mai mari decît urme, atunci în urma dizolvării topiturii va rămîne un reziduu alb. După diluarea la volum a soluției, acest precipitat poate fi lăsat să se depună și poate fi ignorat.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU DIANTIPIRILMETAN

Reacția ionului Ti^{4+} cu *diantipirilmetan* (v. fig. XXXIII) care dă o soluție colorată galben intens a fost descrisă, mai întîi de Minin [4] pentru determinarea fotometrică a titaniului în prezența ferului, vana-



diului, fluorurilor și fosfaților. Polyak [5] a studiat mai în amănunt utilizarea acestui reactiv iar Jefferay și Gregory [7] l-au utilizat la analiza minereurilor, rocilor și mineralelor.

Soluțiile de diantipirilmetan se deteriorează cu timpul, în special cînd sînt expuse la lumina solară, îngălbenindu-se treptat; deteriorarea poate fi redusă considerabil dacă se adaugă acid ascorbic și se păstrează la întuneric. Culoarea pe care o dă titaniul apare în soluție diluată de acid clorhidric sau sulfuric; de notat că s-a observat o anumită reducere a intensității la concentrații mai mari ale acidului clorhidric mai mari de 4 N. Acidul percloric precipită reactivul. Culoarea se dezvoltă rapid, ajungînd la intensitatea maximă după 3 ore (fig. 95) și este stabilă timp de cîteva luni. Ansorbția maximă se produce la lungimea de undă de 380 nm (fig. 96), iar legea lui Beer-Lambert este valabilă pînă la 400 μg/100 ml (fig. 97).

Foarte puțini ioni metalici interferă în reacție. Astfel, niobiul și tantalul precipită cu reactivul, reducînd cantitatea de titaniu care poate fi recuperat; această interferență poate fi evitată, însă, dacă se adaugă acid tartric. Ferul și vanadiul nu interferă la stări inferioare de va-

lență. O ușoară interferență produce uraniul, molibdenul și staniul, cînd sînt prezente în soluție; conținuturi de ordinul a 3—4 mg/100 ml din fiecare dintre aceste metale pot fi, totuși, tolerate.

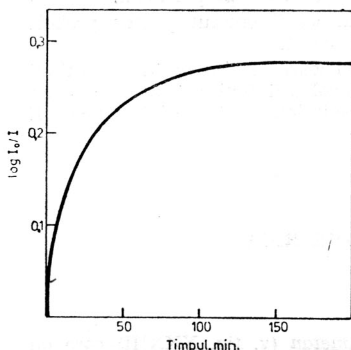


Fig. 95. Formarea compltxului de titan cu diantipirilmetan (celule de 4 cm; 50 Ti/100 ml).

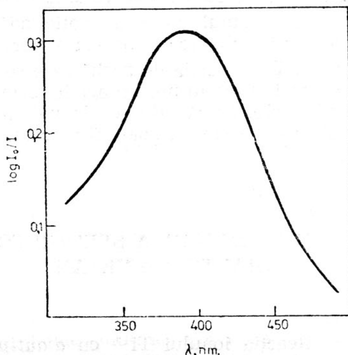


Fig. 96. Spectrul de absorbție al complexului de titaniu cu diantipirilmetan (celule de 4 cm; 40 μg Ti/100 ml).

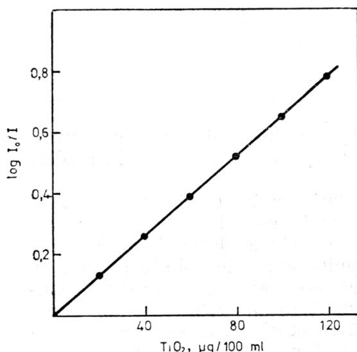


Fig. 97. Curbă de etalonare pentru titaniu cu diantipirilmetan (cuve de 4 cm; lungime de undă de 380 nm).

Reactivi: *Soluție de acid ascorbic.* Se dizolvă 10 g de reactiv în 100 ml de apă.

Soluție de diantipirilmetan. Se dizolvă 5 g de reactiv și 5 g de acid ascorbic în 150 ml de acid sulfuric 2 N și se diluează la 500 ml cu apă. Se trece soluția obținută într-un flacon de sticlă de culoare închisă și se păstrează la întuneric.

Soluție etalon de titaniu pentru lucru. Se pipetează 10 ml din soluția de bază conținînd 0,5 mg TiO_2/ml într-un balon gradat, se adaugă 83 ml acid clorhidric concentrat și se diluează la volum cu apă. Această soluție conține 10 μg TiO_2/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,1 g de pulbere de rocă (pentru granite și alte roci acide cantitatea trebuie să fie de 0,25 g) într-un creuzet de platină de 10 ml, se adaugă 0,5 ml acid azotic concentrat, 1 ml acid sulfuric 20 N și 4 ml acid fluorhidric, apoi se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se clătește creuzetul și se evaporă din nou, de data aceasta pînă la uscare. Se topește reziduul cu puțin pirosulfat de potasiu (nu sînt necesare mai mult de 2 g) pînă se obține o topitură omogenă. Se dizolvă această topitură în acid clorhidric 2 N, se transferă într-un balon gradat de 100 ml și se diluează la volum cu acid fluorhidric 2 N.

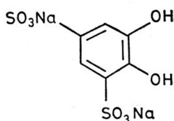
Se pipetează o alicotă din această soluție (care conține cel mult 500 μg TiO_2) într-un balon gradat și se adaugă suficient acid clorhidric 2 N pentru a se ajunge la volumul total de acid clorhidric de 50 ml. Se adaugă 50 ml soluție de acid ascorbic, se agită, prin răsucirea lentă a balonului, și se lasă să stea 30 min. Se adaugă 25 ml soluție de diantipirilmetan, se diluează la volum, cu apă, se agită bine și se lasă în repaus 3 ore sau peste noapte. Se măsoară densitatea optică prin comparație cu o soluție de referință care conține aceeași cantitate de soluție de rocă, 50 ml acid clorhidric 2 N, 5 ml acid ascorbic și se diluează la volum într-un balon gradat de 100 ml, fără să se adauge reactivul diantipirilmetan. Măsurarea se face la lungimea de undă de 380 nm, în cuve fie de 1 cm fie de 4 cm.

Etalonarea. Curba de etalonare se construiește luînd părți alicote de soluție etalon de titaniu conținînd 10 μg/ml TiO_2 și diluînd la volum cu acid clorhidric, acid ascorbic și soluție de diantipirilmetan, așa cum s-a arătat mai înainte. Pentru etalonare în cuve de 4 cm se folosesc alicote de 2—8 ml soluție conținînd 20—80 μg TiO_2, iar pentru cuve de 1 cm se folosesc alicote de 10—15 ml soluție conținînd 100—500 μg TiO_2.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU TIRON

Denumirea acestui reactiv este o denumire uzuală a sării disodice a acidului 1,2-dihidroxibenzen-3,5-disulfuric (fig. XXXIV). Acesta a fost folosit de Yoe și Jones [8] la determinarea ferului și de Yoe și Arm-

strong [9] pentru determinarea concomitentă a fierului și titaniului. Rig și Wagnebauer [10] au aprofundat studiul acestui reactiv și l-au folosit pentru determinarea titaniului din roci silicatice.



XXXIV

Tiron (sare disodică a acidului catechol-3:5-disulfonic)

Complexul pe care îl formează cu titaniul are culoarea galbenă și absorbția maximă la lungimea de undă de 380 nm. Legea Beer-Lambert este valabilă pentru concentrații de titaniu pînă la cel puțin 4 mg/l. Densitatea optică a soluțiilor colorate este, însă, dependentă de durata de timp cît acestea au stat în repaus, precum și de *p*H-ul soluției. De aceea determinarea trebuie efectuată sub un control riguros.

Interferența ferului poate fi evitată prin reducerea acestuia la valența sa inferioară, cu acid tioglicolic. S-a folosit în acest scop și ditionit, dar acesta nu este recomandabil din cauza tendinței lui de a depune sulf la un *p*H scăzut, dînd soluții tulburi.

Alte interferențe produse de elemente din rocile silicatice nu se produc decît din partea unor elemente care s-ar găsi în cantități neobișnuite de mari — vanadiu, crom, cupru, wolfram, molibden și uraniu — ceea ce se întîmplă numai în cîteva roci și minerale rare. Limitele de toleranță pentru aceste elemente sînt arătate în tabelul 44.

Tabelul 44. **Limitele de toleranță pentru eroarea de 0,01 în analiza rocilor conținînd 0,5 TiO_2 [10]**

Constituentul	Conținut procentual în roci
Cr_2O_3	0,84
V_2O_3	0,13
CuO	0,06
WO_3	0,19
MoO_3	0,01
U_3O_8	0,6

Reactivi: *Soluție de tiron.* Se dizolvă 5 g de reactiv în apă și se diluează la 100 ml cu apă. Se aruncă la primul semn de decolorare galbenă.

Soluție de acid tioglicolic. Se diluează 2 ml acid la 100 ml, cu apă.

Acid acetic N.

Soluție tampon. Se dizolvă 136 g acetat de sodiu trihidrat în 1 l apă și se adaugă 390 ml acid acetic glacial.

Mod de lucru. Procedeul care se prezintă este aplicabil la rocile care conțin pînă la 1% TiO_2. Pentru rocile care conțin mai mult titaniu, se poate folosi acest procedeu, dar luînd părți alicote mai mici din soluția cu proba dizolvată, pentru a permite dezvoltarea culorii.

Se cîntărește o cantitate de 0,1 g pulbere de rocă într-un creuzet de platină de 10 ml și se descompune prin evaporare cu acid fluorhidric,

acid sulfuric și acid azotic, așa cum s-a arătat la metoda anterioară. Se elimină excesul de acid sulfuric, prin evaporarea pe o plită și se topește reziduul cu puțin pirosulfat de potasiu. Se lasă topitura să se răcească și se extrage cu 50 ml acid acetic N. Reziduul care poate rămîne în acest stadiu este, probabil, sulfat de bariu, care poate fi colectat pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate mică, se spală cu puțină apă și se aruncă. Nu trebuie să rămînă granule de minerale neatacate. Se combină filtratul cu apă de spălare și se diluează la volum cu apă, într-un balon gradat de 100 ml. Concentrația acidului acetic trebuie să fie de 0,5 N.

Se transferă 10 ml din această soluție de rocă într-un balon gradat de 50 ml și în el se adaugă, în ordine 25 ml soluție tampon, 5 ml soluție apoasă de tiron și 2 ml soluție de acid tioglicolic. În acest stadiu, *p*H-ul soluției va fi de 3,8. Se amestecă conținuturile baloanelor, se agită prin scuturare, se diluează cu apă la volum și, din nou, se agită bine. Se lasă baloanele să stea cel puțin 1 oră, de preferință pînă dimineața, înainte de a se determina densitățile optice cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 380 nm.

Etalonarea. Pentru această determinare nu se vor folosi factori de etalonare, deoarece măsurările densităților optice vor diferi în funcție de timpii în care se dezvoltă culoarea. Soluția standard de titaniu pentru lucru necesară la etalonare se poate prepara din soluția de bază, adăugînd 30 ml acid acetic glacial la o parte alicotă de 10 ml și diluînd-o la 500 ml, cu apă, într-un balon gradat. Această soluție conține 10 μg TiO_2 în acid acetic N. Pentru trasarea curbei de etalonare se preiau alicote de 2—10 ml din această soluție ce conține 20—100 μg TiO_2 și se transferă în baloane gradate de 50 ml, separate, apoi se continuă operațiile așa cum s-a arătat mai sus.

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Metoda care se prezintă aici a fost descrisă de Walsh [11], care a folosit procedeul de descompunere aplicat de Riley. Această metodă este adecvată pentru roci care conțin cantități obișnuite (12% sau mai mult) de alumină, precum și fer și metale alcaline. Dacă conținutul de aluminiu este mic, sau dacă ferul și metalele alcaline lipsesc, așa cum se întîmplă în anumite minerale silicatice, atunci aceste elemente pot fi adăugate la soluția în care s-a dizolvat roca. Metoda, așa cum este descrisă mai jos, nu este adecvată pentru roci carbonatice sau pentru silicați cu conținuturi mari de calciu (30% sau peste).

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g pulbere de rocă într-un creuzet de platină și se evaporă pînă la uscare, prin procedeul uzual, cu 5 ml acid percloric concentrat (60% m/m) și 15 ml acid fluorhidric. Se

dizolvă cu apă percloraţii umeziţi şi se diluează la 500 ml. Materialul insolubil se colectează, iar titaniul se recuperează în mod obişnuit şi se adaugă la soluţie înainte de diluarea la volum. Pentru descompunerea soluţiei se poate folosi un vas de PTFE sub presiune.

Se fixează spectrofotometrul de absorbţie atomică la 365,3 nm şi, folosind o flacără de oxid azotos-acetilenă cu nivelul acetilenei scurt, ca cel necesar pentru ca flacăra să fie luminoasă, iar cu o lampă cu tub catodic se măsoară absorbţia corespunzătoare titaniului la lungimea de undă de 364,3 sau 365,3 nm.

Se măsoară, de asemenea, absorbţia unei serii de soluţii etalon conţinînd 30, 20, 10 şi 5 μg Ti/ml, împreună cu 100 μg/ml de aluminiu, 50 μg/ml de fer şi 35 μg/ml de sodiu, în acid percloric diluat (1% v/v).

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. CLARKE F. W. and WASHINGTON H. S., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* **124**, 1924.
2. HEVESY G. V., ALEXANDER E. and WURSTLIN K., *Zeit, Anorg. Chem.* (1930), (194), p. 316.
3. TATLOCK D. B., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1966) **30**, 123.
4. GUPPY E. M., *Chemical Analyses of Igneous Rocks, Metamorphic Rocks and Minerals 1931—54*, Mem. Geol. Surv. Gt. Brit. 1956.
5. POLYAK L. YA., *Zhur. Anal. Khim.* (1962) **17**, 206.
6. MININ A. A., *Uch. Zap. Permsk. Univ.* (1955) **9**, 177.
7. JEFFERY P. G. and GREGORY G. R. E. C., *Analyst* (1965) **90**, 177.
8. YOE J. H. and JONES A. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1944) **16**, 111.
9. YOE J. H. and ARMSTRONG A. R., *Analyt. Chem.* (1947) **19**, 100.
10. RIGG T. and WAGENBAUER H. A., *Analyt. Chem.* (1961) **33**, 1347.
11. WALSH J. N., *Analist* (1977) **102**, 972.
12. RILEY J. P. *Anal. Chim. Acta* (1958) **19**, 413.

47. URANIU

OCURENȚĂ

Geochimia uraniului a fost analizată, împreună cu cea a fluorului, de Adams et al. [1], de Turovskii [2] și de Witfield et al. [3]. În tabelul 45 sînt sintetizate datele privitoare la abundența uraniului după acești autori și după alte surse.

Ca și în cazul altor cîteva elemente, concentrațiile dintr-o anumită rocă prezintă variații de la o regiune la alta. De exemplu, Ingerson [4] a determinat în granitele dintr-un batolit din California de Sud 3—6 ppm uraniu, în timp ce aceleași roci din seria White Mountain (New Hampshire) conțin 12—14 ppm uraniu.

Tabelul 45. **Conținutul de uraniu în unele tipuri de roci**

Tipuri de roci	Conținut de uraniu, ppm
Roci granitice	4
Roci intermediare	3
Roci bazice	1
Roci ultrabazice	0,01
Argile coesive	4
Gresii și cuarțite	0,4
Roci carbonatice	2

Concentrația de uraniu din argile de origine marină, conținînd sulfuri și material cărbunos a fost analizată de mai mulți cercetători, între care Swanson [5], care a estimat conținutul acestor roci la 1—4 ppm uraniu (în principal în mineralele zirconiu și sfen), iar argilele negre (cu 2 sau mai multe procente de carbon organic) conțin pînă la 250 ppm uraniu, asociat în parte cu nodule fosfatice și în parte cu material organic.

Media raportului dintre thoriu și uraniu în crusta terestră este de aproximativ 3,5 și, cu mici variații, acest raport se menține pentru majoritatea tipurilor de roci. Valorile individuale variază, însă, considerabil. Conținuturile ambelor elemente au tendința să crească odată cu creșterea cantității de silice din rocă. Parțial thoriul și uraniul sînt conținute în minerale silicatice, dar în cea mai mare parte ele apar în minerale accesorii, în special zircon, thorit, apatit, monazit sfen și xenotim.

Interesul considerabil față de resurse de uraniu din ultima perioadă de timp a condus la investigarea aprofundată a mineralogiei zăcămintelor de uraniu și la descoperirea și descrierea unei mare număr de

minerale noi. Principalele minerale de uraniu sînt pechblenda, coffinitul, uraninitul şi allanitul. În zona de oxidare U(IV) este convertit în U(VI), ceea ce conduce la formarea unui număr mare de minerale care conţin grupul uranil —UO_2^{2+} de tipurile sulfaţilor complecşi, carbonaţilor, arsenaţilor, vanadaţilor şi fosfaţilor.

DETERMINAREA PRIN METODE SPECTROFOTOMETRICE

Una dintre metodele cele mai sensibile, cu largă utilizare, se bazează pe măsurarea fluorescenţei produse de compuşii uraniului în medii topite [6]. Intensitatea fluorescenţei depinde de mediul folosit, ca şi de condiţiile în care se face topirea. Multe elemente au efecte de intensificare sau de slăbire, ceea ce face necesară o separare prealabilă a uraniului înainte de aplicarea metodei de determinare din roci silicatice. Au fost aplicate în multe cazuri şi metode polarografice de determinare a uraniului, dar acestea sînt în general mai puţin sensibile decît metodele fotometrice recente.

Există în general destui reactivi fotometrici pentru uraniu, dar nu toţi sînt suficient de sensibili pentru a fi folosiţi la determinarea acestui element din roci silicatice. Unii dintre ei au fost folosiţi, totuşi în acest scop; printre aceştia din urmă se numără tiocianatul [7], care dă o culoare galbenă cu uraniul, şi peroxidul [8], care, de asemenea, dă culoare galbenă în soluţie alcalină.

Dintre reactivii mai sensibili, propuşi ulterior pentru determinarea uraniului se menţionează: dibenzoilmetan [9, 10], arsenazo I [11], 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) [12] şi 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) [13]. Absorbtivităţile molare ale complecşilor de uraniu cu aceşti reactivi ajung pînă la valori de 35 000, dar se produc interferenţe din partea multor elemente, ceea ce face necesară separarea prealabilă ca o condiţie pentru determinare.

Arsenazo III [14, 15] a fost folosit fără o separare extensivă de celelalte elemente, dar interferenţa se produce şi în acest caz, astfel că se recomandă şi pentru acesta separarea prealabilă. Absorbtivitatea molară a complexului de uraniu are valoarea de aproximativ 100 000. Spectrul de absorbţie (fig. 98) indică absorbţia maximă la lungimea de undă de 662,5 nm, dar acesta este un pic foarte ascuţit, astfel că atunci cînd se foloseşte un spectrofotometru trebuie multă atenţie ca densităţile optice să fie măsurate la valoarea indicată de acest pic. Se recomandă să se prepare o soluţie de etalonare care să fie măsurată odată cu soluţia care conţine proba de analizat, aceasta pentru motivul că s-au constatat că se produc anumite variaţii ale înclinării curbei de etalonare de la o zi la alta. Reactivul ca atare are o absorbţie considerabilă la lungimi

de undă sub 600 nm; de aceea, toate măsurătorile densităților optice se fac prin comparație cu o „soluție martor" conținînd aceeași cantitate de reactiv arsenazo III. Complexul se formează între reactiv și uraniu (IV).

Separarea uraniului. Azotatul de uranil este destul de solubil în mai mulți solvenți organici, astfel că extracțiile cu astfel de solvenți se utilizează frecvent pentru recuperarea uraniului din soluții apoase. Eficiența separării depinde foarte mult de natura și cantitatea altor constituenți prezenți în soluție; de regulă dată cu uraniul se extrag în faza organică mici cantități și de alte metale. Dintre solvenții organici care pot fi utilizați se menționează eterul dietilic, acetatul de etil și oxidul trioctilfosforic.

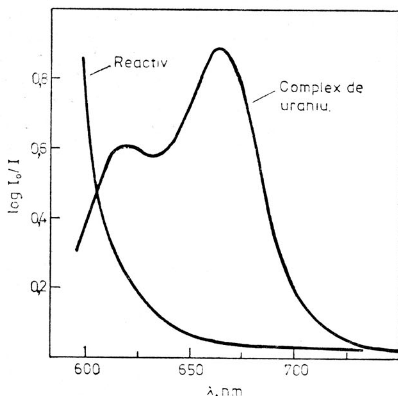


Fig. 98. Spectrul de absorbție al complexului de uraniu cu arsenazo III.

Pentru recuperarea uraniului din soluții se aplică metoda bazate pe schimbători de ioni. Korkisch și Arrhenius [16] au folosit o rășină schimbătoare de anion puternic bazică (Dowex 1×8) pentru separarea uraniului, thoriului, pămînturilor rare, cadmiului, bismutului și plumbului de toate celelalte elemente prezente într-un sediment marin de mare adîncime. Într-un articol publicat mai tîrziu, Hazan et al. arată că au separat uraniul și plumbul de toate celelalte elemente prezente într-o rocă silicatică prin absorbție dintr-o soluție de acid clorhidric în care au adăugat metil-glicol.

Procedeele cu schimbători de ioni nu s-au aplicat, totuși, pe scară largă la determinarea uraniului din roci silicatice. Se menționează separarea de către Sulcek și Sixta [18] a unor cantități de ioni de uranil de ordinul microgramelor prin sorbție pe o coloană de silicagel, și separarea efectuată de Malayasova [19] pe o coloană de mangal (cărbune de lemn) activat, pentru determinarea uraniului din roci și minerale.

Un procedeu frecvent folosit pentru recuperarea uraniului din roci, minereuri și minerale implică eluția cu un amestec de eter și acid azotic într-o coloană cu tampon de celuloză și alumină [20—22]. Această metodă de separare este menționată în multe lucrări; se prezintă și în această lucrare, pentru determinarea uraniului din roci silicatice. De menționat că și în acest procedeu există tendința ca prin coloana de celuloză-alumină să treacă și mici cantități de thoriu și zirconiu, ceea ce con-

duce la înregistrarea unor valori mai mari pentru conținutul de uraniu atunci cînd determinarea se face fotometric cu arsenazo III. Această eroare poate fi evitată dacă se împarte soluția în două porții, din care în una uraniul nereactiv (VI) este redus la uraniu reactiv (IV). După ce se adaugă reactivul arsenazo III, soluția neredusă se utilizează ca reactiv martor pentru soluția cu proba redusă.

În procedeul care se prezintă aici, silicea se elimină prin evaporare cu acid fluorhidric concentrat și acid azotic concentrat, rămînînd un reziduu de nitrat pentru separarea uraniului pe o coloană cu celuloză și alumină. După eluția uraniului cu un amestec de eter și acid azotic, solventul se îndepărtează, iar soluția se diluează la volum. La o parte alicotă de soluție se adaugă zinc metalic pentru a reduce uraniul (VI) la uraniu (III), după care se măsoară densitatea optică a complexului de uraniu format din arsenazo III, prin comparație cu o altă alicotă de soluție neredusă.

Reactivi: *Eter etilic.*

Azotat de fer.

Acid ascorbic.

Pudră de celuloză (de ex. Whatman Column Chromedia CF 11).

Alumină activată, de 100—200 mesh.

Acid tartric.

Granule de zinc. Aproximativ 0,5 g fiecare.

Soluție de arsenazo III. Se sfărîmă 50 mg de reactiv solid, împreună cu 1 ml apă și 2 picături soluție de hidroxid de sodiu 2,5 M. Se transferă într-un balon gradat de 100 ml, se adaugă 50 ml acid clorhidric concentrat și se evaporă pînă la uscare. Se umezește cu apă, se adaugă acid clorhidric și se evaporă din nou pînă la uscare. Se dizolvă reziduul de clorură în apă și se diluează la 1 l. Această soluție conține 100 μg uraniu la 1 ml.

Soluție etalon de uraniu pentru lucru. Se diluează 5 ml soluție de bază cu apă pînă la 250 ml într-un balon gradat. Această soluție conține 2 μg uraniu la 1 ml.

Modul de lucru. Aparatul folosit pentru determinare este o coloană de sticlă și un plunger pentru fiecare porție de probă. Tubul este constituit din sticlă borosilicatică și are diametrul interior de 2 cm.

Se cîntărește o cantitate de 2,5 g de pulbere din roca ce se analizează într-o capsulă de platină, se umezește cu apă, se adaugă 20 ml acid fluorhidric concentrat și 20 ml acid azotic concentrat. Se pune capsula pe o baie de abur și se evaporă pînă la uscare completă. Se lasă să se răcească, se adaugă 5 ml acid fluorhidric concentrat și 5 ml acid azotic concentrat, apoi se evaporă din nou pînă la uscare. Se repetă evaporarea pînă la uscare, cu volume mici de acid azotic concentrat pentru a se descompune toate fluorurile și pentru a elimina tot acidul fluorhidric (se admit eventuale urme). Se lasă să se răcească, se adaugă 10 ml de acid azotic 4 N și se încălzește pentru a se dizolva tot materialul solubil (v. nota 1). Se adaugă 3 g acid tartric și 3 g azotat feric la soluția fierbinte, apoi

se amestecă bine pînă cînd disoluția este completă. Se adaugă suficientă pudră de celuloză pentru a se obține un amestec friabil, amestecînd cu o baghetă de sticlă, apoi se lasă să stea.

Separarea în coloană. Se instalează o coloană de sticlă, așa cum se arată în schema din fig. 99. Se prepară, de asemenea, o cantitate de amestec de eter cu acid azotic, amestecînd cu grijă în eterul etilic o cantitate suficientă de acid sulfuric concentrat, proaspăt preparat, în așa fel încît să se obțină un raport eter-acid azotic de 97 : 3. Pentru fiecare coloană care se folosește este necesar un volum de aproximativ 300 ml.

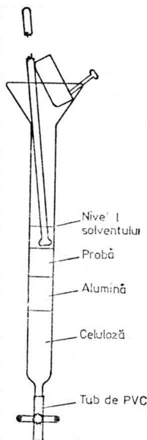


Fig. 99. Aparat pentru separarea cromatografică în coloană a uraniului.

Se umple tubul de sticlă cu amestec de solvenți, se adaugă celuloză și se deplasează pistonul în sus și în jos, pentru a se obține o coloană uniformă fără aer în ea. Cînd celuloza s-a depus, se presează tamponul în jos cu ajutorul pistonului și se mai adaugă celuloză. Se continuă în felul acesta pînă cînd se creează un tampon compact de celuloză cu lungimea totală de circa 8 cm. Se așteaptă ca solventul să se scurgă prin tamponul de celuloză, în acest timp adăugînd alumină pînă cînd se realizează o grosime de 2 cm deasupra coloanei de celuloză. Nu se lasă să scadă nivelul solventului sub linia de nivel reprezentînd suprafața superioară a aluminei. Se adaugă încă solvent în tubul de sticlă apoi se transferă amestecul de celuloză care conține proba absorbită spre partea superioară a coloanei, folosind din nou pistonul pentru a elimina tot aerul captat și pentru a compacta celuloza. Se clătește bine capsula de platină cu soluția-solvent și se adaugă în coloană lichidul de spălare. Se scoate tubul de PVC de la baza coloanei și se colectează eluatul într-un vas conic care conține 50 ml apă. Pentru eluare se folosește amestec de eter și acid azotic, supraveghind ca nivelul solventului să fie tot timpul deasupra nivelului celulozei din coloană.

Cînd eluarea este completă, se detașează vasul conic și se pune pe o placă de azbest pe o baie de abur și se evaporă încet eterul (v. nota 2). Cînd s-a evaporat tot eterul, se trece soluția apoasă într-un pahar de 150 ml și se evaporă pînă la uscare, pe o plită. Se lasă să se răcească, se adaugă 5 ml acid azotic 4 N și 2 ml acid percloric concentrat. Se evaporă pînă la uscare, se adaugă 2 ml acid percloric și, din nou, se evaporă pînă la uscare.

Determinarea fotometrică. Se adaugă cîțiva mililitri de acid clorhidric 6 N și se încălzește pînă cînd dizolvarea este completă. Se răcește, se trece soluția într-un balon gradat de 50 ml, cu acid clorhidric 6 N, se diluează la volum cu acid și se agită bine. Din această soluție se iau două alicote de cîte 20 ml și se transferă una într-un pahar de 150 ml și cealaltă într-un balon gradat (uscat) de 25 ml. La soluția din balonul gradat

se adaugă 5 ml soluție de arsenazo III pînă la semn, se agită bine și se lasă la o parte să stea.

Se evaporă soluția din pahar pînă la uscare pe o plită. Se adaugă 3 ml acid clorhidric 6 N și se încălzește pentru a se dizolva complet. Se trece soluția într-o eprubetă și se diluează cu acid pînă se ajunge la volumul total de circa 10 ml; apoi se adaugă 50 mg acid ascorbic, 3 granule de zinc metalic (circa 1,5 g) și se lasă să se producă reducerea timp de 15 min. Se toarnă soluția într-un balon gradat de 25 ml, în care s-au pus în prealabil exact 5 ml soluție de arsenazo III, avînd grijă să se transfere tot zincul metalic. Se clătește epruveta, se adaugă apă cu care s-a clătit în balon și se diluează la volum cu acid clorhidric 6 N. Se răcește la temperatura camerei, apoi se aduce la volum pînă la semn adăugînd acid clorhidric 6 N și amestecînd bine.

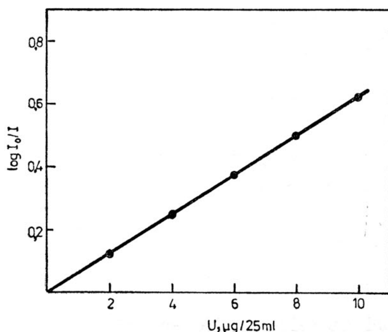


Fig. 100. Curbă de etalonare pentru uraniu cu arsenozo III (celule de 4 cm; lungime de undă de 662,5 nm).

Se măsoară densitățile optice în cuve de 4 cm, cu fotometrul fixat la lungimea de undă de 662,5 nm folosind soluția neredusă ca referință. Se măsoară de asemenea, densitatea optică a unei soluții etalon conținînd 10 μg uraniu, preparată așa cum se arată mai jos la etalonare. Toate măsurătorile se vor face în timp de 30 minute.

Etalonarea. Se preiau părți alicote de 0—15 ml de soluție etalon care conține 0—10 μg de uraniu în eprubete de 30 ml și se diluează cu apă la volumul total de 5 ml, dacă este necesar. În fiecare eprubetă se adaugă 5 ml acid clorhidric concentrat, aproximativ 50 mg acid ascorbic și 3 granule de zinc. Se lasă 15 minute pentru reducere, se transferă fiecare soluție în cîte un balon gradat care conține 5 ml soluție de arsenazo III și se diluează la volum cu acid clorhidric 6 N, cum s-a arătat mai înainte. Se măsoară densitatea optică a soluțiilor care conțin uraniu în cuve de 4 cm cu spectrofotometrul fixat pentru lungimea de undă de 662,5 nm și folosind pentru referință soluție care nu conține uraniu. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de titaniu, pentru a obține curba de etalonare.

Note

1. Dacă rămîne neatacată o cantitate importantă de probă, se evaporă soluția din nou pînă la evaporare. Se adaugă la reziduul uscat o cantitate de peroxid de sodiu de circa 5 ori cît reziduul, se amestecă și se in-

troduce capsula într-un cuptor electric fixat la temperatura de 480°, ținîndu-se timp de 20 minute. Se scoate capsula și se lasă să se răcească. Apoi se pune capsula într-un pahar de 400 ml și se adaugă 25 ml apă, urmată de acid azotic concentrat, pînă soluția devine acidă. Se pune paharul pe o plită și se încălzește 10 min, apoi se clătește capsula de platină și se dă la o parte. Se evaporă soluția pînă la uscare, pe o baie de abur, se adaugă 10 ml acid azotic 4 N, se acoperă cu o sticlă de ceas și se pune din nou pe baia de abur, încălzindu-se pînă cînd se obține o soluție clară. Se lasă să se răcească și se continuă cum se arată mai sus.

2. Dacă cantitatea de apă adăugată este insuficientă, oxidarea poate să fie foarte puternică.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ADAMS J. A. S., OSMOND J. K. and ROGERS J. J. W., *Phys. Chem. Earth* (1959) **3**, 298.
2. TUROVSKII S. D., *Geokhimiya* (1957) (2), 199.
3. WHITFIELD J. M., ROGERS J. J. W. and ADAMS J. A. S., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1959) **17**, 248.
4. INGERSON E., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1954) **5**, 27.
5. SWANSON V. E., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 356-C, 1961
6. STRASHEIM A., *Spectrochim. Acta* (1950) **4**, 200.
7. NEITZEL O. A. and DESESA M. A., *Analyt. Chem.* (1957) **29**, 756.
8. HARVEY C. O., *Bull. Geol. Surv. Gt. Brit.* (1951) (3), 43.
9. YOE J. H., WILL F. and BLACK R. A., *Analyt. Chem.* (1953) **25**, 1200.
10. UMEZAKI Y., *Bull. Chem. Soc. Japan* (1963) **36**, 769.
11. HOLCOMB H. P. and YOE J. H., *Analyt. Chem.* (1960) **32**, 616.
12. CHENG K. L., *Analyt. Chem.* (1958) **30**, 1027.
13. FLORENCE T. M. and FARRAR Y., *Analyt. Chem.* (1963) **35**, 1613.
14. SINGER E. and MATUCHA M., *Zeit. Anal. Chem.* (1962) **191**, 248.
15. NEMODRUK A. A. and GLUKHOVA L. P., *Zhur. Anal. Khim.* (1966) **21**, 688.
16. KORKISCH J. and ARRHENIUS G., *Analyt. Chem.* (1964) **36**, 850.
17. HAZAN I., KORKISCH J. and ARRHENIUS G., *Zeit. Anal. Chem.* (1965) **213**, 182.
18. ŠULCEK Z. and SIXTA U., *Anal. Chim. Acta* (1971) **53**, 335.
19. MALYASOVA Z. V., *Zhur. Anal. Khim.* (1972) **27**, 1275.
20. *The Determination of Uranium and Thorium*, Nat. Chem. Lab., D.S.I.R., H.M.S.O., 1963 (2nd ed.).
21. BURSTALL F. H. and WELLS R. A., *Analyst.* (1951) **76**, 396.
22. ADAMS J. A. S. and MAECK W. J., *Analyt. Chem.* (1954) **26**, 1635.

48. VANADIU

OCURENȚĂ

Omniprezența distribuției vanadiului în rocile magmatice și sedimentare, observată de numeroși cercetători, a fost sintetizată de Bertrand [1]. Încă din 1930 Pandal [2] a remarcat că conținutul de vanadiu al rocilor silicatice bazice este uneori considerabil, în contrast cu rocile acide care conțin foarte puțin vanadiu. Analize ulterioare au confirmat acest mod de distribuție, așa cum rezultă și din sinteza făcută de Taylor [3]. Valori tipice pentru conținuturile de uraniu în cîteva tipuri de roci sînt date de tabelul 46, după Turekian și Wedepohl [4], Wager și Mitchell [5] și alți autori. Valorile estimate pentru fiecare grupă de roci silicatice trebuie considerate ca aproximative, conținuturile de vanadiu în fiecare clasă de roci putînd fi mult mai mari.

Tabelul 46. **Conținuturile de vanadiu ale unor roci silicatice**

Tipuri de roci	Conținut de vanadiu, ppm
Roci ultrabazice	130
Roci bazice (bazaltice)	250
Roci intermediare	130
Roci granitice	20
Argile coesive	130
Gresii	20
Roci carbonatice	20

De exemplu Ahrens [6] a raportat valori între 5,5 și 630 ppm pentru o serie de 27 eșantioane de granit din Districtul Ontario (Canada); majoritatea acestora se încadrează în intervalul 5,5—50 ppm. În rocile bazice, vanadiul este concentrat în cea mai mare parte în fracția care se constituie ca minereu de fer și este asociat, în special, cu magnetit titanifer. Din unele magnetite se citează conținuturi de vanadiu de aproape 2% acestea fiind o sursă economică importantă pentru acest element; conținuturile obișnuite sînt cuprinse în intervalul 0,1—0,4 ppm.

Goldschmidt [7] arată că concentrarea vanadiului în minerale ferice este favorizată de dimensiunile asemănătoare ale razelor ionice (65 pm la V^{3+} și 67 pm la Fe^{3+}). Relativa raritate a ferului feric în primele stadii ale diferențierii magmatice ar explica, în consecință, conținuturile relativ mici de vanadiu în aceste roci.

Unele argile bituminoase și carbonacee de origine marină conțin cantități de vanadiu anormal de mari, considerate ca fiind de origine organică. Gresiile și calcarele conțin foarte puțin vanadiu; se cunosc, totuși, varietăți de gresii și calcare care datorită structurii lor poroase conțin bitumene sau hidrocarburi în care și conținuturile de vanadiu sînt mai mari.

DETERMINAREA VANADIULUI PRIN METODE SPECTROFOTOMETRICE

Pentru rocile bogate în vanadiu se foloseau, în trecut, metode titrimetrice. În prezent acestea au fost înlocuite prin metode spectrofotografice și spectrofotometrice și de absorbție atomică, care sînt aplicabile nu numai la silicații bogați în vanadiu, ci și la granite și alte roci cu conținuturi de vanadiu de numai cîteva ppm.

Unul dintre procedeele cele mai simple de determinare a vanadiului este de a măsura densitatea optică a soluțiilor alcaline de vanadat în zona ultravioletă a spectrului. În determinare interferă multe elemente, astfel că este necesar ca în prealabil să se facă o separare, de exemplu prin extracția complexului de vanadiu cu 8-hidroxichinolină în soluție de cloroform în combinație cu o schimbare de cation așa cum au conchis Yoshimura și Murakami [8].

Existența multor reactivi care formează complecși colorați cu vanadiul a condus la înmulțirea metodelor spectrofotometrice. Aici se prezintă trei metode aplicabile la analiza rocilor și mineralelor silicatice.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU FOSFOWOLFRAMAT

Vanadiul formează un complex de culoare galbenă cu wolframat alcalin în soluții care conțin acid fosforic. Soluția galbenă are densitatea optică maximă în zona ultravioletă a spectrului, dar măsurările se pot face comod la 400 nm, chiar cu cele mai simple spectrofotometre. Legea Beer-Lambert este

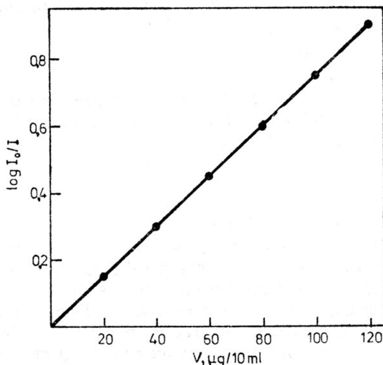


Fig. 101. Curbă de etalonare pentru vanadiu obținută prin metoda fosfowolframatului (cuve de 2 cm; lungime de undă de 400 nm).

respectată peste intervalul de concentrații care se întîlnesc obișnuit în roci silicatice (fig. 101). Reacția nu este suficient de sensibilă pentru a fi aplicată direct pe roca silicatică și de aceea este necesară o concentrare prealabilă a vanadiului. Metoda care se prezintă mai jos, adaptată după Bennet și Pickup [9] include o etapă de extracție cu solvenți pentru scoaterea vanadiului din soluția de acid acetic sub formă de complex cu 8-hidroxichinolină.

Reactivi: *Soluție de 8-hidroxichinolină.* Se dizolvă 1 g de reactiv în 100 ml acid acetic 2 N.

Cloroform

Acid sulfuric 6 N

Acid fosforic 5 N

Soluție de wolframat de sodiu. Se dizolvă 8,25 g de dihidrat în 50 ml apă

Soluție etalon de vanadiu de bază. Se dizolvă 0,230 g de metavanadat de amoniu deshidratat și se diluează la 500 ml cu apă. Această soluție conține 200 μg V/ml.

Soluție etalon de vanadiu pentru lucru. Se diluează soluție de bază cu apă pentru a obține soluție etalon pentru lucru, conținînd 10 μg V/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de 0,5 g pulbere de rocă într-un creuzet de platină, și se adaugă 3 g carbonat anhidru de sodiu și 0,1 g azotat de potasiu (v. nota 1). Se topește amestecul deasupra unui bec Bunsen timp de 30 min, sau mai mult dacă materialul conține minerale rezistente la topire, apoi se lasă să se răcească. Se extrage topitura cu apă fierbinte, se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu porozitate medie sau fină și se spală reziduul cu soluție fierbinte de carbonat de sodiu 2% (w/v). Se aruncă reziduul și se combină filtratul cu apa cu care s-a spălat.

Se transferă această soluție, sau o parte alicotă convenabilă din ea, în așa fel ca ea să conțină maximum 60 μg vanadiu, într-o pîlnie de separare de 100 ml, se adaugă 2 picături de soluție indicator de metiloranj și se titrează cu acid sulfuric 6 N pînă cînd se atinge punctul de echivalență. Se agită soluția pentru a se elimina cît mai mult posibil din dioxidul de carbon, se adaugă 1 ml soluție de 8-hidroxinolină și 3 ml de cloroform. Se scutură soluția 1 minut pentru a se separa complexul de vanadiu din culoare închisă, se lasă să se separe fazele și se înlătură stratul de cloroform. Se clătește pîlnia cu puțin cloroform. Se adaugă încă 0,5 ml soluție de 8-hidroxichinolină și 3 ml de cloroform, apoi din nou se agită pentru a se separa extractul. Dacă extractul are culoare accentuat închisă, se repetă extracția pentru a treia oară. Se aruncă soluția apoasă.

Se colectează tot extractul cu cloroform, într-un creuzet mic de platină, se adaugă 0,1 g carbonat de sodiu și se lasă să se evapore cloroformul. Se arde materialul de natură organică și se topește reziduul pentru a se converti tot vanadiul în vanadat de sodiu. Se dizolvă topitura prin

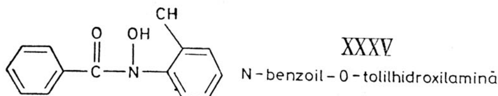
încălzire cu 2—3 ml de apă, se trece într-un balon gradat de 10 ml, se adaugă 1 ml acid sulfuric 6 N, 1 ml acid fosforic 5 N şi 0,5 ml soluţie de wolframat de sodiu. Se încălzeşte soluţia pînă la fierbere, se răceşte şi se diluează la semn cu apă. Se măsoară densitatea optică a soluţiei prin comparaţie cu a apei, în cuve de 2 cm, folosind un spectrofotometru fixat la lungimea de undă de 400 nm. Se măsoară, de asemenea, densitatea optică a unei soluţii martor preparată în acelaşi mod ca şi soluţia cu proba, dar fără a dizolva în ea pulbere de rocă.

Etalonarea. Se transferă părţi alicote de 1—6 ml de soluţie etalon de vanadiu pentru lucru, conţinînd 10—60 μgV, în baloane gradate separate şi în fiecare se adaugă acid sulfuric, acid fosforic şi soluţie de wolframat de sodiu, aşa cum s-a indicat pentru soluţia care conţine proba. Se construieşte graficul relaţiei dintre densitatea optică şi concentraţia de vanadiu, obţinînd curba de etalonare (v. fig. 101).

Note: Omisiunea adăugării azotatului de potasiu are ca efect o slabă recuperare a vanadiului, îndeosebi din rocile bogate în fer feros. Se va evita, însă, încălzirea prelungită a probelor de rocă cu un fondant care conţine mult azotat de potasiu sau alt agent exidant, deoarece aceasta facilitează un atac apreciabil al creuzetului de platină.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU N-BENZOIL-*o*-TOLILHIDROXILAMINĂ

Au fost propuşi mulţi derivaţi ai hidroxilaminei ca reactivi pentru determinarea vanadiului, dar foarte puţin combină o suficientă sensibilitate cu exactitatea pentru determinarea acestui element din roci silicatice fără o separare prealabilă de elementele care interferă. Un reactiv care se foloseşte în acest scop este N-benzoil-*o*-tolilhidroxilamina (fig. XXXV), care reacţionează cu vanadiul în soluţie puternic acidă, dînd un



complex de culoare purpurie [10], uşor solubil în solvenţi organici. Absorbtivitatea molară este de 5 250, iar legea Beer-Lambert este valabilă în intervalul 0-60 μg vanadiu la 10 ml de extract (fig. 102). Densitatea optică maximă apare la lungimea de undă de 510 nm (fig. 103). Reacţia se produce numai cu vanadiu(V), şi curbele de calibrare sînt întrucîtva mai joase, exceptînd cazurile în care alicotele de soluţie standard de vanadiu se reoxidează înainte de dezvoltarea culorii. Pentru această oxidare se foloseşte o soluţie apoasă de permanganat de potasiu, adăugată picătură cu picătură pînă cînd ajunge la un exces. Clorul care eventual se eliberează la adăugarea acidului clorhidric se elimină cu acid sulfuric.

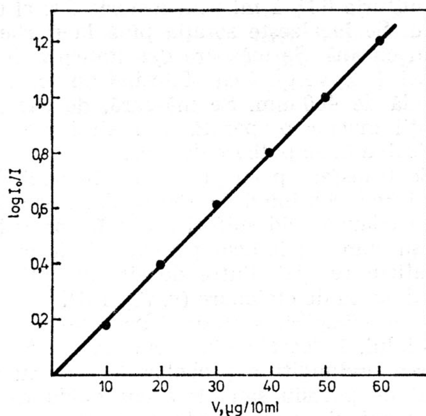


Fig. 102. Curbă de etalonare pentru vanadiu obținută cu *N*-benzoil-*o*-tolilhidroxilamină (cuve de 2 cm; lungime de undă de 510 nm).

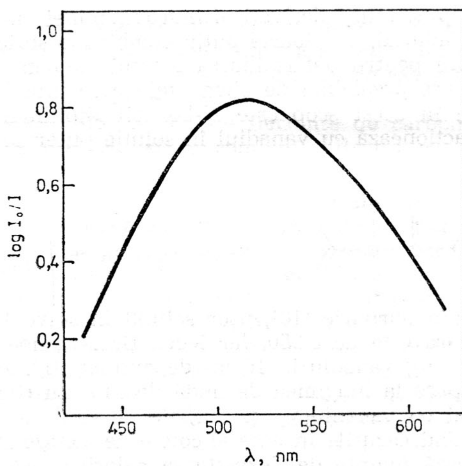


Fig. 103. Spectrul de absorbție al complexului de vanadiu cu *N*-benzoil-*o*-tolilhidroxilamină (cuve de 2 cm; 50 µg V/10 ml).

Reactivul N-benzoil-*o*-tolilhidroxilamină a fost folosit pentru determinarea vanadiului din minerale și roci silicatice de Jeffery și Kerr [11]; procedeul este descris în detaliu mai jos. Cea mai puternică interferență o produce titaniul, care dă o culoare galben intens cu reactivul. Culoarea poate fi complet anihilată prin adăugarea unei cantități mici de fluorură de sodiu.

Reactivul dă de asemenea culoare galbenă, cu aur și platină. Dacă micile cantități de aur și platină existente în rocile silicatice nu sînt suficiente pentru a interfera în determinarea vanadiului, platina care eventual este introdusă în soluție din instrumentele de platină care se folosesc poate întuneca complet culoarea violetă pe care o dau rocile ce conțin doar cîteva ppm de vanadiu. Din acest motiv trebuie să se evite topirea prelungită în vase de platină sau se va apela la alternativa descompunerii în vase de PTFE și de cuarț, în special pentru roci cu conținut redus de vanadiu.

Complexul care se formează între vanadiu și N-benzoil-*0*-*t*olilhidroxilamină este solubil în mai mulți solvenți organici. Soluțiile în tetraclorură de carbon, cloroform, izobutilmetilcetonă și în toluen dau, toate, curbe de etalonare similare. Cloroformul trebuie evitat din cauza posibilei interferențe cu urme de etanol, ceea ce duce la formarea unui complex de culoare galbenă între vanadiu și reactiv. Cel mai indicat solvent este tetraclorura de carbon.

Reactivi: *soluție de N-benzoil-0-tolilhidroxilamină.* Se dizolvă 0,02 g de reactiv recristalizat în 100 ml tetraclorură de carbon. Prepararea acestui reactiv este descrisă de Majundar și Das [10].

Soluție de permanganat de potasiu, aproximativ 0,02 N

Soluție de acid sulfamic, aproximativ 0,05 M.

Soluție de fluorură de sodiu, apoasă saturată, se păstrează într-un flacon de polietilenă

Soluție etalon de vanadiu de bază. Se prepară așa cum s-a arătat la metoda prezentată anterior.

Mod de lucru. Se descompune o porție de 100 mg de pulbere de rocă sau mineral (v. nota 1), prin evaporare într-un creuzet de platină sau într-un vas de PTFE, cu acizi (sulfuric, azotic și fluorhidric), prin procedeul uzual, eliminînd apoi oxidul sulfuric în exces prin încălzire pe o plită. Se topește reziduul uscat într-un creuzet de platină sau, preferabil, de silice cu pirosulfat de potasiu și se extrage topitura cu 10 ml de apă în care s-au pus 2 picături de acid sulfuric 20 N. Se transferă soluția într-o pîlnie de separare și se adaugă soluție de permanganat, picătură cu picătură, pînă cînd se ajunge la un exces care dă o culoare roz ce persistă timp de 5 minute.

Volumul soluției va fi în acest stadiu de circa 20 ml. Se adaugă 2 ml soluție de acid sulfamic, 2 ml soluție de fluorură de sodiu și 20 ml acid clorhidric concentrat. Apoi se pipetează 10 ml de soluție reactivă de *N*-benzoil-*0*-tolilhidroxilamină, se astupă și se agită 30 secunde. Se lasă să se separe straturile și se filtrează stratul organic inferior, printr-un mic tampon de bumbac, într-o celulă spectrofotometrică de 2 cm. Se măsoară

densitatea optică comparativ cu a tretraclorurii de carbon, la o lungime de undă de 510 nm. Se determină, de asemenea, densitatea optică a unei soluții reactive martor, preparate similar dar fără să conțină pulbere de rocă.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 1—6 ml soluție standard de vanadiu conținînd 10—60 μg vanadiu într-o serie de pîlnii de separare și se diluează fiecare la volumul de 20 ml, cu apă.

Se adaugă soluție de permanganat de potasiu, picătură cu picătură, pînă cînd se ajunge la un mic exces, apoi se adaugă soluție de acid sulfamic, soluție de fluorură de sodiu și acid clorhidric; în continuare se procedează așa cum se indică pentru soluția în care este dizolvată proba de analizat. Se construiește graficul relației dintre densitatea optică și concentrația de vanadiu, obținîndu-se curba de etalonare (v. fig. 103).

Nota 1. Această cantitate de probă (în greutate) este suficientă pentru probe de rocă ce conțin 50—500 ppm V. Pentru rocile cu conținuturi mai mici de vanadiu, se folosește o cantitate mai mare de probă, iar pentru cele care conțin o cantitate mai mare (peste 500 ppm V) se diluează soluția de rocă la volum, și se folosește o alicotă pentru determinare.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU DIAMINOBENZIDINĂ

Cheng [12] a descris un procedeu de determinare a vanadiului bazat pe acțiunea oxidantă pe care o au soluțiile de vanadat asupra diaminobenzidinei. Soluțiile care rezultă au culoare brun-roșcată și maximele de absorbție la 340, 380 și 470 nm (fig. 104). Oxidarea se produce în prezența unei cantități fixe de acid fosforic, în aceste condiții legea Beer-Lambert fiind respectată pînă la cel puțin 10 ppm V. Deși produsul colorat este destul de stabil, este bine să nu se amîne măsurarea densității optice a soluției, pentru a preveni oxidarea soluției în contact cu aerul.

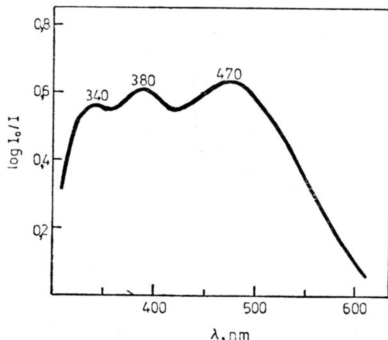


Fig. 104. Spectrul de absorbție al benzidinei

În determinarea vanadiului interferă cromul(IV) și alți agenți oxidanți, iar oxidarea vanadatului de către reactiv este, parțial, inhibată de prezența acidului sulfuric și acidului azotic.

Chan şi Riley [12] au folosit această reacţie ca bază pentru o metodă de analiză a rocilor silicatice şi de altă compoziţie. Pentru separarea vanadiului din roci sau minereuri care conţin mari cantităţi de fer şi pentru concentrarea vanadiului într-un volum mai mic de soluţie se foloseşte un procedeu bazat pe schimbători de ioni.

Reactivi. *Soluţie de perhidrol* 0,3%. Se diluează 10 ml de soluţie 20% la volumul de 1 l.

Acid percloric 0,05 N

Soluţie de diaminobenzidină. Se dizolvă 0,1 g reactiv în 25 ml apă, înainte de folosire.

Răşină schimbătoare de ioni, de exemplu Zeo Karb 225, de forma unei coloane scurte de 8 cm, cu diametrul de 0,8 cm. Se spală de cîteva ori cu acid clorhidric 3 N cald şi apoi din abundenţă cu apă. După folosire se regenerează prin spălare cu 300 ml acid clorhidric 3N şi 200 ml apă.

Mod de lucru. Se cîntăreşte o cantitate de 0,5 g pulbere de rocă silicatică într-un creuzet de platină şi se descompune, prin evaporare aproape pînă la uscare, cu 4 ml acid percloric concentrat şi 15 ml acid fluorhidric concentrat. Se adaugă 2 ml acid percloric concentrat şi se repetă evaporarea, de data aceasta pînă la uscare. Se mai adaugă 1 ml acid percloric concentrat şi 10 ml apă, apoi se încălzeşte creuzetul pînă cînd se dizolvă tot materialul solubil. Se clăteşte soluţia, se toarnă într-un pahar şi se diluează cu apă la circa 100 ml.

Se transferă soluţia la partea superioară a coloanei schimbătoare de ioni şi se lasă să treacă prin aceasta într-un ritm de 5—10 ml/min. Se clăteşte răşina cu 50 ml acid clorhidric 0,1 N şi se dau la o parte eluatul şi lichidul rezultate de la spălare. Se eluează vanadiul din coloană cu 40 ml soluţie de perhidrol 0,3%. Se transferă eluatul într-o capsulă de platină, se adaugă 2—3 picături de acid percloric concentrat şi se evaporă pînă la fumegarea puternică a acidului percloric.

Folosind acid percloric 0,05 N, se trece soluţia într-un balon gradat de 10 ml, se adaugă 1 ml acid fosforic concentrat se agită bine şi se lasă să se răcească. Se adaugă 1 ml soluţie de diaminobenzidină şi se diluează la volum, cu apă. Se agită soluţia, se lasă în repaus 30 minute, apoi se măsoară densitatea optică în cuve de 4 cm, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 470 nm. De asemenea, se măsoară densitatea optică a unei soluţii reactive martor, preparată în acelaşi mod dar fără a dizolva în ea pulberea de rocă.

Etalonarea. Se preiau în baloane gradate, separate, părţi alicote de soluţie etalon de vanadiu care conţine pînă la 10 μg vanadiu, se adaugă 1 ml acid fosforic concentrat şi 1 ml soluţie de diaminobenzidină în fiecare, se diluează la volum şi se măsoară densităţile optice după 30 minute, aşa cum se arată pentru soluţia în care s-a dizolvat proba de analizat. Se construieşte graficul relaţiei dintre densitatea optică şi concentraţia de vanadiu (curba de etalonare).

DETERMINAREA VANADIULUI PRIN SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Așa cum s-a arătat, vanadiul poate fi determinat cu ușurință prin spectroscopia de absorbție atomică. În determinare interferă mai multe elemente, Terashima [14] notează că aluminiul prezent în rocile silicatice împiedică aceste interferențe și a adăugat aluminiu, calciu și potasiu la soluțiile standard folosite pentru etalonarea spectrofotometrului.

Warren și Carter [15] au folosit o gamă ceva mai largă de elemente ca adaos la soluțiile standard, între care o cantitate de potasiu, care servește ca tampon pentru ionizarea atît a soluțiilor etalon cît și a soluției de rocă. Soluția de rocă a fost descompusă cu un amestec de acizi — azotic, percloric și fluorhidric — într-o bombă de PTFE, la temperatura de 100° timp de 1 oră. După evaporare, pentru eliminarea acizilor azotic și fluorhidric fluorurile precipitate au fost dizolvate prin adăugare de acid boric. Determinarea se încheie prin măsurarea absorbției la 318,4 nm într-o flacără de oxid azotic și acetilenă, prin procedeul uzual. Se arată că limita determinării este de 10 ppm, ceea ce este acceptabil pentru majoritatea rocilor silicatice.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BERTRAND D., *Bull. Amer. Nat. Hist. Museum* (1950) **94**, No. 7.
2. PONDAL P. I., *An. Soc. Espanola Fis. Quim.* (1930) **28**, 438.
3. TAYLOR S. R., *Phys. Chem. Earth* (1965) **6**, 133.
4. TUREKIAN K. K. and WEDEPOHL K. H., *Bull. Geol. Soc. Amer.* (1961) **72**, 175.
5. WAGER L. R. and MITCHELL R. L., *Rept. Int. Geol. Congr. XVIII*, 1948, Pt. II, 140.
6. AHRENS L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1954) **5**, 52.
7. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 489.
8. YOSHIMURA J. and MURAKAMI, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan* (1962) **35**, 1001.
9. BENNETT W. H. and PICKUP R., *Colon. Geol. Min. Res.* (1952) **3**, 171.
10. MAJUMDAR A. K. and DAS G., *Anal. Chim. Acta* (1964) **31**, 147.
11. JEFFERY P. G. and KERR G. O., *Analyst* (1967) **92**, 763.
12. CHENG K. L., *Talanta* (1961) **8**, 658.
13. CHAN K. M. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1966) **34**, 337.
14. TERASHIMA S., *Japan Analist.* (1973) **22**, 1317.
15. WARREN J. and CARTER D., *Can J. Spectrosc.* (1975) **20**, 1.
16. KORKISCH J. and GROSS H., *Talanta* (1973) **20**, 1153.

49. ZINC

OCURENȚĂ

Ocurența zincului în rocile silicatice a fost examinată de Sandell și Goldich [1], care au conchis că conținuturile de zinc din rocile silicatice și din roci din seria vulcanitelor pot fi puse în legătură cu suma magneziu+fer feros și cu conținutul de mangan. Rader [2] a arătat, de asemenea, că conținutul de zinc al rocilor bazaltice poate fi pus în legătură cu conținutul de fer total.

În general, rocile bazice conțin mai mult zinc decît rocile acide, așa cum rezultă din datele înscrise în tabelul 47, întocmit după lucrarea lui Wedepohl [3]. Afirmația a fost confirmată de Vinogradov [4] și de Rosman [5], deși ambii cercetători indică abundențe de circa 60 ppm pentru roci acide și valori medii mai mici (30 și respectiv 39) pentru rocile ultrabazice. Argilele conțin zinc în cantități similare cu rocile silicatice eruptive, pe cînd gresiile au conținuturi considerabil mai mici.

Tabelul 47. **Conținuturile de zinc din unele roci silicatice**

Tipurile de roci	Conținut de Zn, ppm
Gabbro	79
Diabaz	137
Bazalt	121
Sienit, trahit etc.	26
Diorit, andezit etc.	40
Granit etc.	34
Granodiorit etc.	46
Riolit, liparit	60

* O serie de 12 granite provenite au dat o medie de 20 ppm Zn, 11 granite din S.U.A. au dat media de 58 ppm Zn; media tuturor celorlalte rezultate este de 41 ppm Zn.

Zincul este concentrat în minerale feromagneziene; de exemplu unii amfiboli și piroxeni conțin 600 ppm Zn sau chiar mai mult, acest element substituind probabil ferul și magneziul. În roci eruptive se găsesc minerale silicatice de zinc, dar acestea sînt foarte rare. Mineralele willemit și hemimorfit sînt minerale secundare, formate pe seama sulfurii numită *blendă (sfalerit)*. Blenda este cel mai frecvent și mai cunoscut mineral de zinc, găsindu-se împreună cu galena—PbS și pirita—

FeS_2 atît în roci silicatice cît și în roci carbonatice, (acestea din urmă intervin cu un procent mult mai mic în producția de zinc). Ea constituie principalul minereu de zinc.

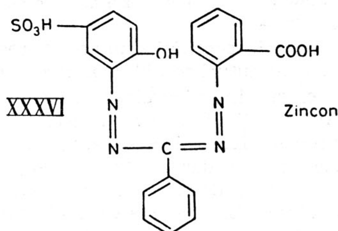
Pentru determinarea zincului din roci silicatice se folosește extracția cu ditizonă. Carmichael și McDonald [7] au arătat că la determinarea prin aceste procedee interferă alte metale, în special cuprul, cobaltul și nichelul. Interferența acestora face ca valorile obținute pentru zinc să fie mai mari decît conținutul real (în unele cazuri s-au obținut valori duble). Această concluzie concordă cu opinia lui Greenland [8], care a implicat în mod special nichelul ca fiind cauza care a dus la obținerea unor valori ridicate de zinc într-o determinare pe care a efectuat-o folosind extracția cu ditizonă, urmată de determinarea fotometrică cu ditizonă.

Margerum și Santacana [9] au investigat mai mult procedee spectrofotometrice pentru determinarea conținuturilor reduse de zinc. Ei recomandă un singur procedeu de colorare cu ditizonă folosind ca agent de mascare bis(2-hidroxietil)ditiocarbamat. Folosirea zirconului nu se recomandă în prezența unor impurități. Separarea zincului, prin folosirea unei coloane cu rășină schimbătoare de anion, a făcut posibilă utilizarea atît a ditizonei cît și a zinconului, astfel de procedee au fost descrise de Rader et al. [2] și Huffman et al. [10].

Ușurința, simplitatea și absența interferențelor care caracterizează determinarea zincului prin spectroscopia de absorbție atomică sînt în contrast cu durata mare și dificultatea determinării acestui element prin spectrofotometrie, care implică și o serie cît mai perfectă a elementelor ce interferă.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ CU SEPARARE PRIN SCHIMBARE DE IONI

Zincon este denumirea uzuală a reactivului organic roșu 5-(2-carboxifenil)-1-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-3-fenilformazan (fig. XXXVI), care formează cu zincul un complex albastru în soluție alcalină [11, 12]. Absorbția



maximă a soluției se produce la lungimea de undă de 620 nm, la care reactivul are doar o foarte slabă absorbție. Legea Beer-Lambert este respectată în intervalul 0—120 μg zinc în 50 ml. Soluția reactivă este stabilă cel puțin o săptămînă, însă complexul de zinc numai cîteva ore. O ușoară decolorare se produce după 24 ore.

În determinare interferă mulți ioni, între care ionii de aluminiu, beriliu, bismut, cadmiu, cobalt, crom(III), cupru, fer(III), mangan, mercur, molibden(VI), nichel și titaniu; toți aceștia reacționează cu zirconul, astfel că trebuie separați înainte de a se forma complexul de zinc. În acest scop se recomandă o separare cu schimbare de anion [13].

Procedeul care se prezintă este, în esență, cel descris de Huffman et al. [10] și se poate aplica pentru determinarea zincului din roci care conțin chiar pînă la 20% fer. Materialul luat în analiză se descompune prin evaporare cu acizi (fluorhidric, azotic, percloric și sulfuric), iar reziduul se dizolvă în acid clorhidric diluat. La trecerea acidului clorhidric printr-o coloană cu rășină schimbătoare de anioni, elementele zinc, plumb, molibden, fer, uraniu și cadmiu sînt absorbite pe rășină iar cele care rămîn sînt eluate. Ferul se elimină prin spălarea coloanei cu acid clorhidric 1,2 M, iar zincul se colectează prin eluție cu acid clorhidric, 0,01, M. Din eluat, zincul se precipită cu ditiocarbamat la *p*H-ul 8,5, iar precipitatul se extrage în cloroform; pentru scoaterea zincului din soluția organică se folosește acid clorhidric diluat. Determinarea se continuă fotometric cu zircon.

Instalație: *coloană schimbătoare de ioni.* Se confecționează o coloană schimbătoare de ioni lungă de 8 cm și cu diametrul de 0,8 cm, dintr-o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică, cum este rășina Dowex 1×8, se spală bine cu acid clorhidric 1,2 M apoi cu acid clorhidric 0,01 M și, după aceea, cu apă.

Reactivi: *Soluție tampon de citrat de sodiu.* Se dizolvă 25 g acid citric în 300 ml apă, se aduce *p*H-ul soluției la 8,5, adăugînd apă amoniacală diluată, apoi se diluează la 500 ml cu apă.

Soluție tampon de borat de sodiu. Se dizolvă 14,4 g hidroxid de sodiu, 24,74 g acid boric și 29,8 g clorură de potasiu în circa 950 ml de apă, se răcește la temperatura camerei și se diluează la 1 l. Valoarea *p*H-ului trebuie să fie de 10,2.

Soluție de zincon. Se pune o cantitate de 0,130 g de zincon solid într-un balon gradat de 100 ml, se adaugă 2 ml de soluție de hidroxid de sodiu 1M și se diluează la volum, cu apă, după ce zinconul a trecut în soluție. Soluția este stabilă aproximativ 10 zile.

Soluție standard de zinc de bază. Se calcinează sulfat de zinc heptahidratat pînă cînd ajunge la greutate constantă, într-un cuptor cu muflă fixat pentru temperatura de 450°. Se lasă să se răcească, se cîntărește o cantitate de 0,247 g sare anhidră într-un balon gradat și se diluează la volum, cu apă. Această soluție conține 500 μg zinc per ml.

Soluție standard de zinc pentru lucru. Se diluează 5 ml din soluția de bază la 500 ml cu acid clorhidric 1,2 M. Această soluție conține 10 μg Zn/ml.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de aproximativ 0,5 g de pulbere de rocă într-o capsulă mică de platină sau într-un creuzet, se umezește cu apă, se adaugă 10 ml acid azotic concentrat și 10 ml acid fluorhidric. Se acoperă vasul și se lasă să stea cîteva ore sau, mai bine, peste noapte.

În capsulă se adaugă, apoi, 5 ml acid percloric și 10 ml acid sulfuric 20 N. Se pune capsula pe o plită fierbinte și se evaporă pînă cînd în ea mai rămîne un volum de circa 3 ml. Se răcește capsula, se spală marginile ei cu puțină apă, se mai adaugă 5 ml acid percloric și se evaporă din nou, de data aceasta pînă la uscare — evitînd însă coacerea reziduului. Se adaugă peste reziduu 10 ml acid clorhidric concentrat și 25 ml apă, apoi prin clătire se trece soluția într-un pahar și se dizolvă pe o baie de abur timp de 30 minute (v. nota 1). Se răcește soluția și se trece într-un balon gradat de 100 ml.

Dacă mai rămîne ceva reziduu nesolubilizat, acesta se colectează pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu puțină apă, se usucă, se calcinează și se topește cu o cantitate cît mai mică de carbonat de sodiu. Se dizolvă topitura într-o cantitate cît mai mică de acid clorhidric și se combină cu soluția într-un balon gradat de 100 ml, după care se diluează la volum.

Se transferă întreaga cantitate de 100 ml soluție (sau o porție adecvată din ea care să conțină 20—100 μg zinc și se diluează la volumul de 100 ml cu acid clorhidric 1,2 M) în coloana de rășină. Se reglează debitul de curgere a soluției prin coloană la aproximativ 1 ml/min, cu ajutorul robinetului de la partea inferioară a coloanei. Cînd scurgerea s-a terminat, se aruncă soluția care a trecut prin coloană, se spală coloana cu 50 ml acid clorhidric 1,2 M și se aruncă soluția rezultată de la această spălare. Se pune un pahar de 150 ml sub coloană și se eluează zincul prin trecerea unei cantități de 45 ml acid clorhidric 0,01 M prin rășină, la un debit tot de aproximativ 1 ml/min.

Se adaugă 3 picături de soluție indicator de fenolftaleină în paharul care conține soluția de zinc și se potrivește *p*H-ul la $8{,}5 \pm 0{,}5$, adăugînd soluție de amoniac diluat, picătură cu picătură, pînă cînd începe să apară culoarea roz a soluției, nu mai mult. Se transferă toată soluția într-o pîlnie de separare de 125 ml, se adaugă 2 ml soluție de dietilditiocarbamat, se astupă pîlnia și se agită soluția. Se adaugă 10 ml de cloroform în pîlnie și se agită, prin scuturare, pentru a se separa complexul zinc-carmabat, apoi se scurge soluția de cloroform într-o pîlnie curată de separare. Se clătește piciorul pîlniei de separare cu 2 ml cloroform și se adaugă acest cloroform la extractul organic. Se repetă extracția (separarea) și operația de clătire încă o dată, cu 5 și respectiv 2 ml de cloroform, apoi se aruncă soluția apoasă.

Se adaugă 10 ml de apă la soluția de cloroform și se spală pîlnia, prin scuturare, timp de circa 30 secunde. Se scurge cloroformul într-o pîlnie de separare de 125 ml, curată, se clătește piciorul pîlniei cu apro-

ximativ 2 ml de cloroform, care apoi se adaugă la porția principală de cloroform. Se adaugă 10 ml acid clorhidric 0,16 m la soluția combinată de cloroform și se scoate zincul din stratul organic prin scuturare cel puțin timp de 1 minut. Se lasă să se separe apoi se scurge și se aruncă stratul inferior de cloroform. Se spală faza apoasă cu 10 ml de cloroform, prin scuturare timp de 30 secunde, apoi din nou se lasă să se separe, se scurge și se îndepărtează stratul inferior de cloroform.

Se filtrează soluția apoasă printr-o hîrtie de filtru de 5,5 cm care în prealabil a fost spălată cu acid clorhidric 0,16 M, apoi se colectează filtratul într-un balon gradat de 50 ml. Se spală pîlnia de separare de două ori, cu aproximativ 3 ml de apă; se trece apa cu care s-a spălat prin hîrtia de filtru în balonul gradat. Se adaugă 10 ml soluție tampon de borat de sodiu în balonul gradat și se amestecă cu soluția; *p*H-ul soluției obținute va fi $9 \pm 0,5$. Se adaugă 3 ml de soluție reactivă de zincon în balonul gradat; prin această soluția capătă o culoare de nuanță brună (castanie), care trece spre albastru în măsură în care concentrația de zinc este mai mare. Se diluează soluția la 50 ml cu apă. Intensitatea culorii ajunge la maximum foarte repede și este stabilă timp de cîteva ore.

Se măsoară densitatea optică a acestei soluții în cuve de 1 cm, prin comparație cu aceea a soluției reactive martor, cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 620 nm.

Etalonarea. Se transferă părți alicote de 0—10 ml din soluția standard conținînd 0—100 μg/ml Zn în baloane de 100 ml, separate, și se adaugă cîte 10 ml acid clorhidric 0,16 M și 10 ml soluție tampon de borat de sodiu, apoi se amestecă bine. Se adaugă 3 ml soluție reactivă de zincon, se diluează la volum și se agită bine. Se măsoară densitățile optice în cuve de 1 cm, la lungimea de undă de 620 nm și se construiește graficul relației dintre valorile acestora și concentrațiile de zinc, obținînd curba de etalonare.

Nota 1. Dacă rămîne ceva reziduri insolubil, se colectează pe hîrtie de filtru, se spală cu puțină apă, se calcinează și se topește cu puțin carbonat de sodiu. Se dizolvă topitura în puțin acid clorhidric și se combină cu soluția din balonul de 100 ml înainte de diluare la volum.

DETERMINAREA ZINCULUI PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Ușurința, simplitatea și independența față de interferență sînt caracteristici ale determinării zincului prin spectroscopia de absorbție atomică. Limita de detecție prin procedeul care se prezintă schematic mai jos este de 0,5 ppm zinc, ceea ce este rezonabil pentru majoritatea rocilor silicatice. Curba de etalonare pentru zinc este ușor convexă spre axa pe

care este indicată concentrația [14]. O metodă de determinarea zincului și cuprului din aceeași soluție a fost descrisă de Belt [15]; metoda a fost aplicată ulterior de Burell [16] pentru determinarea zincului din amfibolite.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de aproximativ 0,5 g de pulbere din roca silicatică luată în analiză, într-o capsulă mică de platină sau într-un creuzet, și se evaporă pînă la uscare cu 1 ml de acid percloric concentrat și 5 ml acid fluorhidric concentrat. Se umezește reziduul uscat cu încă 1 ml de acid percloric și se mai evaporă odată pînă la uscare. Se lasă să se răcească, apoi se adaugă 0,3 ml de acid percloric și se clătește reziduul pentru a fi trecut într-un pahar mic. Se încălzește pînă cînd disoluția este completă, apoi se răcește și se diluează la 25 ml, cu apă, într-un balon gradat.

Folosind un spectrofotometru de absorbție atomică echipat cu o lampă de zinc și procedînd conform instrucțiunilor care însoțesc aparatul se măsoară absorbția la lungimea de undă de 213,9 nm. Pentru a verifica precizia aparatului se folosește o soluție standard cu 10 ppm Zn, din care se prepară o serie de etaloane cu concentrații în intervalul 0—1 ppm.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SANDELL E. B. and GOLDICH S. S., *J. Geol.* (1943) **51**, 99 and 167.
2. RADER L. F., SWADLEY W. C., LIPP H. H. and HUFFMAN C. Jr., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 400-B, p. B437, 1960.
3. WEDEPOHL K. H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1953) **3**, 93.
4. VINOGRADOV A. P., *Geochemistry* (1962) No. 7, 641.
5. ROSMAN K. J. R., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1972) **36**, 801.
6. SANDELL E. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1937) **9**, 464.
7. CARMICHAEL I. and McDONALD A., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1961) **22**, 87.
8. GREENLAND L., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1963) **27**, 269.
9. MARGERUM D. W. and SANTACANA F., *Analyt. Chem.* (1960) **32**, 1157.
10. HUFFMAN C. Jr., LIPP H. H. and RADER L. F., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1963) **27**, 209.
11. YOE J. H. and RUSH R. M., *Anal. Chim. Acta* (1952) **6**, 526.
12. YOE J. H. and RUSH R. M., *Analyt. Chem.* (1954) **26**, 1345.
13. JACKSON R. K. and BROWN J. G., *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* (1956) **68**, 1
14. ERDEY L., SVEHLA G. and KOLTAI L., *Talanta* (1963) **10**, 531.
15. BELT C. B. Jr., *Econ. Geol.,* (1964) **59**, 240.
16. BURRELL D. C., *Norsk. Geol. Tidsskr.* (1965) **45**, 21.

50. ZIRCONIU ȘI HAFNIU

OCURENȚĂ

Rocile bazice conțin foarte puțin zirconiu și aceste mici cantități sînt concentrate, în cea mai mare parte, în piroxeni și unele minerale accesorii. În cursul diferențierii magmatice, zirconiul și hafniul se concentrează în fracția reziduală lichidă, dînd naștere la roci care conțin cantități din ce în ce mai mari din ambele elemente [1]. În ultimele diferențiate ale magmei aceste elemente apar în principal sub forma mineralului numit *zircon*. Rocile alcaline conțin mai mult zirconiu decît rocile calc-alcaline [2]. În tabelul 48 sînt valorile tipice ale conținuturilor celor două elemente în cîteva tipuri de roci, datele fiind compilate după Dagenhardt [3], Turekian și Wedepohl [3], Chao și Fleischer [4] și alți cercetători.

Tabelul 48. **Conținutul de zirconiu și hafniu în unele roci**

Tipul de rocă	Conținutul de Zr, ppm	Conținutul de hafniu ppm
Roci ultrabazice	50	0,6
Bazalt	140	2
Sienit	500	11
Granodiorit	140	2
Argile coesive	175	4
Gresie	260	5
Calcar	25	0,5

Principala sursă de zirconiu o constituie mineralul zircon—$ZrSiO_4$. Se cunosc puține alte minerale de zirconiu, între care silicații eudialit și catapleit și oxidul baddeleyt—ZrO_2.

Hafniul nu se cunoaște sub formă minerale separate. Raportul dintre zirconiu și hafniu în roci și minerale variază de la circa 30 : 1 în pegmatite granitice pînă la 80 : 1 în roci ultrabazice. Pegmatitele din ultimul stadiu conțin uneori zircon cu conținuturi anormale de hafniu.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A ZIRCONIULUI ȘI HAFNIULUI

Unul dintre cele mai vechi procedee de determinare a zirconiului (+hafniu) se bazează pe precipitarea ca fosfat din soluție diluată de acid sulfuric. Determinarea poate fi combinată ușor cu determinări ale altor

constituenți minori ai rocilor silicatice, cum sînt cromul, vanadiul, sulful și clorul dintr-un filtrat alcalin inițial, precum și pămînturi rare și bariu cu zirconiu din reziduu. Metoda este prezentată în lucrări destinate analizei rocilor dar fără să fie subliniate dificultățile de a face determinări exacte ale acestor conținuturi mici de zirconiu [5], motiv pentru care este din ce în ce mai rar folosită.

Procedeul prezentat în detaliu mai jos se bazează pe metoda descrisă schematic de Bennet și Pickup [5]. În analiză se ia o probă în greutate de 5 g, se topește cu carbonat de sodiu și azotat de potasiu, apoi se extrage cu apă. Reziduul insolubil se separă, se dizolvă în acid sulfuric diluat, iar zirconiul se precipită ca fosfat, după ce, în prealabil, a fost separat bariul sub formă de sulfat de bariu.

Reactivi. *Soluție de carbonat de sodiu pentru spălare.* Se dizolvă 10 g de reactiv anhidru în 500 ml apă.

Soluție de acid sulfuros. Se trece un curent lent de dioxid de sulf gazos, dintr-un sifon sau dintr-un tub, prin 50 ml de apă, timp de circa 15 minute. Se prepară proaspăt cînd se folosește.

Perhidrol soluție 30%

Soluție de fosfat acid de amoniu. Se dizolvă 5 g de reactiv în 50 ml apă.

Soluție de azotat de amoniu pentru spălare. Se dizolvă 25 g reactiv în 500 ml apă.

Mod de lucru. Se cîntărește o cantitate de pulbere de rocă silicatică într-o capsulă de platină și se amestecă bine cu 25 g carbonat anhidru de sodiu și 1 g de azotat de potasiu. Se acoperă capsula cu un capac de platină și se introduce într-un cuptor electric cu muflă neîncălzit. Se crește treptat temperatura cuptorului pînă la aproximativ 1 000°, lăsînd timp suficient pentru ca dioxidul de carbon să se degajă pînă la stadiul de sinterizare. Se menține temperatura de 1 000° din cuptor timp de circa 30 min, înainte de a scoate capsula din el. Se lasă să se răcească. Se dizolvă topitura în apă fierbinte, în care s-a adăugat puțin etanol, pînă cînd tot materialul solubil trece în soluție și pînă cînd culoarea verde datorată prezenței manganatului a dispărut. Se dă capsula de platină la o parte și se clătește cu apă. Se digeră soluția cu reziduul pe o baie de abur timp de 30 min, sfărîmînd reziduul cu capătul aplatizat al unei baghete de sticlă.

Reziduul care mai rămîne se colectează pe o hîrtie de filtru cu porozitate medie și se spală bine cu soluția fierbinte de carbonat de sodiu preparată special pentru spălare. Se combină filtratul și lichidul care a rezultat din spălare și se dau la o parte, păstrîndu-se pentru determinarea cromului, vanadiului, sulfului și clorului.

Se clătește cu apă, reziduul și se reintroduce în paharul inițial, se adaugă 150 ml apă, apoi acid sulfuric 20 N, picătură cu picătură, în timp ce se amestecă, pînă cînd reziduul s-a dizolvat în cea mai mare parte. Se adaugă în exces încă 6 ml acid sulfuric 20 N și suficient acid sulfuros

pentru a dispărea culoarea brună datorată prezenței manganului. Se dizolvă reziduul care, eventual, a mai rămas pe capsula de platină, prin spălare cu cîțiva mililitri de acid sulfuric diluat, fierbinte, se adaugă la soluție lichidul care rezultă și se diluează la un volum de circa 250 ml, cu apă. Se filtrează soluția prin hîrtia de filtru folosită anterior și se spală cu acid sulfuric foarte diluat. Se rețin hîrtia și reziduul pentru determinarea bariului. Se combină filtratul și lichidul de spălare, se lasă să stea peste noapte și se examinează pentru eventuale urme de sulfat de bariu precipitat. Dacă se constată prezența acestuia, el va fi recuperat și adăugat la reziduul destinat pentru determinarea bariului.

Se diluează filtratul la volumul de circa 400 ml, apoi se adaugă 100 ml acid sulfuric 20 N, 5 ml soluție de perhidrol (v. nota 1) și 10 ml soluție de fosfat de amoniu. Se încălzește la circa 45° și se menține la această temperatură timp de 2—3 ore. Fosfatul de zirconiu precipită, de regulă, sub forma unui precipitat gelatinos dar floculent. Uneori, însă, mai ales cînd concentrația de zirconiu este redusă, precipitatul se prezintă sub formă de particule foarte fine. În aceste situații soluția trebuie lăsată să stea peste noapte înainte de a se filtra.

Se colectează precipitatul de sulfat de zirconiu pe o hîrtie de filtru cu porozitate mică și se spală de 3—4 ori cu cantități mici de soluție de azotat de amoniu preparată special pentru acest scop (soluție pentru spălare). Se trece hîrtia într-un creuzet mic de platină se usucă și se arde, evitînd calcinarea intensă a reziduului. Acest reziduu este constituit, în cea mai mare parte din fosfați de zirconiu și hafniu, dar poate fi contaminat cu silice și cantități mici de niobiu, tantal, titaniu și thoriu. El poate să fie purificat procedînd după cum urmează.

Se umezește reziduul cu apă, se adaugă 2 ml de acid fluorhidric concentrat și cîteva picături de acid sulfuric 20N. Se evaporă pînă la uscare pe o plită, pentru a elimina silicea, prin procedeul uzual. Apoi se adaugă o mică cantitate de carbonat anhidru de sodiu, se topește și se extrage topitura cu apă. Se colectează reziduul pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu puțină apă fierbinte și se dau la o parte filtratul și lichidul rezultat de la spălare. Se transferă hîrtia de filtru într-un creuzet mic de platină, se usucă, se arde și se topește reziduul cu puțin pirosulfat de potasiu. Se răcește, se dizolvă topitura în puțin acid sulfuric 4N, se adaugă puțină soluție de perhidrol și se repetă precipitarea cu soluție de fosfat de amoniu.

Se lasă paharul să stea timp de 2 ore la o temperatură de aproximativ 50°. Se lasă să se răcească, se colectează precipitatul pe o bucată mică de hîrtie de filtru cu porozitate mică, se spală de 3—4 ori cu cantități mici de soluție de azotat de amoniu pentru spălare și se transferă într-un creuzet mic de platină cîntărit dinainte. Se usucă, se calcinează și se cîntărește reziduul cu pirofosfat de zirconiu (+hafniu)—$(Zr, Hf)P_2O_7$ (v. nota 2).

Note

1. Perhidrolul se adaugă pentru a forma un complex galben cu titaniul, prevenind precipitarea fosfatului de titaniu. Dacă culoarea galbenă

slăbeşte în intensitate în timpul dizolvării, atunci se va mai adăuga o mică cantitate de perhidrol.

2. Fosfaţii calcinaţi mai pot fi contaminaţi cu mici cantităţi de thoriu, noibiu şi tantal, dar aceasta nu duce la erori importante la analiza rocilor silicatice.

Alte metode gravimetrice. Deşi este utilizată frecvent pentru determinarea gravimetrică a zirconiului, precipitarea cu acid mandelic, sau *p*-bromomandelic nu pare să fie aplicată pe scară largă la analiza rocilor silicatice. Tsekovnitskaya şi Borovaya [6] au descris un procedeu de extracţie a complexului de zirconiu de către acidul mandelic pentru determinarea minereurilor sărace, dar determinarea a fost finalizată pe cale fotometrică cu arsenazo I.

Tuzova şi Nemodruk [7] au descris precipitarea cu acid fenilarsonic, urmată de reprecipitare cu acid *p*-(p-dimetilaminofenilazo)benzenarsonic pentru analiza silicaţilor. După calcinarea complexului pentru a trece în dioxizi, determinarea zirconiului şi hafniului a fost finalizată prin spectrografia cu radiaţii X.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A ZIRCONIULUI ŞI HAFNIULUI

Cu toate că au fost propuşi muşţi reactivi pentru determinarea fotometrică a zirconiului, nici una dintre reacţiile pe care le dau nu sînt complet specifice şi puţine sînt, de fapt, selective. La aplicarea acestor reactivi pentru analiza rocilor silicatice, de regulă, este necesar să se facă o separare a elementelor care interferă în determinare.

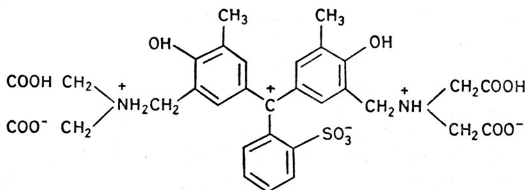
Babko şi Vasilenko [8], care au studiat 18 reactivi pentru zirconiu, au ajuns la concluzia că cei mai buni sînt oranj de xilenol şi albastru de metiltimol.

Au mai fost folosiţi pentru determinarea zirconiului din roci şi minerale reactivii arsenazo I [6] şi arsenazo III [8], iar mai recent s-a propus acidul chializarin-sulfonic [10].

Un procedeu implicînd separarea cu schimbarea de ioni a zirconiului, uraniului şi thoriului, urmată de determinarea spectrofotometrică a celor trei elemente cu arsenazo III este descris în capitolul 45.

Procedeul care se prezintă mai jos se bazează pe folosirea reactivului oranj de xilenol (fig. XXXVII). Acest reactiv, care are culoarea galbenă, formează un complex de culoare cu zirconiul, care are absorbţia maximă la 535 nm. În mediu de acid diluat, singurele dintre celelalte ele-

mente care formează complecşi cu reactivul sînt hafniul, bismutul, staniul, molibdenul şi ferul (III). În cursul determinării zirconiului (+hafniu), ferul feric este redus cu acid ascorbic.



XXXVII Oranj de xilenol

Niciunul dintre celelalte elemente care mai rămîn nu sînt de regulă prezente în cantităţi suficiente pentru a interfera. În consecinţă nu este necesară separarea zirconiului de celelalte elemente, cu excepţia siliciului.

Reactivi *Soluţie de acid ascorbic.* Se dizolvă 2,5 g de reactiv în 50 ml apă. Se prepară proaspăt.

Soluţie de oranj de xilenol. Se dizolvă 50 g reactiv în apă şi se diluează la 100 ml.

Soluţie standard de zirconiu de bază. Se dizolvă 3,9 g sulfat de zirconiu -$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ în acid sulfuric diluat şi se diluează la 1 l la o soluţie acidă finală cu concentraţia 1M. Se etalonează prin retitrare cu bismut (după adăugarea unui exces de EDTA) folosind oranj de xilenol ca indicator. Această soluţie conţine 1 mg Zr per ml.

Soluţie standard de zirconiu pentru lucru. Se pun 5 ml din soluţia de zirconiu de bază într-un balon gradat de 1 l, se adaugă 200 ml de acid clorhidric 6N, se diluează la volum cu apă şi se agită bine. Această soluţie conţine 5 μg Zr/ml zirconiu.

Mod de lucru. Se cîntăreşte o cantitate de aproximativ 0,5 g pulbere de rocă într-o capsulă de platină, apoi se adaugă 5 ml acid sulfuric 20N, 1 ml acid azotic concentrat şi 10 ml acid fluorhidric concentrat. Se pune capsula pe o plită şi se evaporă pînă la fumegarea acidului sulfuric. Se lasă să se răcească, se diluează cu cîţiva mililitri de apă, se adaugă 5 ml de acid fluorhidric concentrat şi se evaporă pînă la fumegare. Se lasă să se răcească, se diluează cu apă şi se evaporă, din nou, pînă la fumegare. Se repetă încă odată evaporarea, de data aceasta pînă la uscare (v. nota 1).

Se lasă să se răcească, se umezeşte reziduul cu 5 ml de apă, se adaugă 10 ml de acid clorhidric concentrat, se încălzeşte pentru a se dizolva cît mai bine reziduul, apoi se clăteşte şi se trece într-un pahar de 150 ml care conţine 50 ml de apă. Se încălzeşte soluţia pe o plită pînă cînd se dizolvă tot materialul solubil. Dacă mai rămîne ceva reziduu nedizolvat,

se colectează pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu puţină apă, se usucă şi se calcinează într-un creuzet mic de platină. În continuare se topeşte cu puţin carbonat de sodiu, se extrage topitura cu apă, se filtrează, se dizolvă reziduul în puţin acid clorhidric şi se adaugă la soluţia principală de rocă.

Se transferă soluţia într-un balon gradat de 100 ml, se mai adaugă 10 ml de acid clorhidric 6N şi se diluează la volum cu apă. Se amestecă bine şi se trece o alicotă de soluţie care conţine cel mult 40 μg zirconiu într-un balon gradat de 50 ml. Se adaugă acid clorhidric atît cît este necesar pentru a se ajunge la o concentraţie finală de 0,8 N, apoi se continuă cu adăugarea a 5 ml soluţie de acid ascorbic (pentru a reduce ferul feric) şi 2 ml soluţie de oranj de xilenol. Se diluează la volum cu apă, se agită bine şi se măsoară densitatea optică cu spectrofotometrul fixat la lungimea de undă de 525 nm, în comparaţie cu o soluţie reactivă martor preparată în acelaşi fel ca şi soluţia cu proba de rocă dar fără să conţină pulbere de rocă.

Etalonarea. Se pipetează alicote de 0—8 ml de soluţie standard de zirconiu pentru lucru, care conţine 0—40 μg zirconiu, în baloane gradate de 50 ml şi se continuă cum s-a arătat mai înainte.

Note

1. O mare parte din zirconiu poate fi prezent sub forma mineralului zircon, care este descompus de acid, însă cu o anumită dificultate. Dacă o parte din reziduu rămîne nedescompus, acesta se colectează pe o bucată mică de hîrtie de filtru, se spală cu puţină apă, se usucă şi se calcinează într-un creuzet mic de platină. În continuare se topeşte cu puţin carbonat de sodiu, se extrage topitura cu apă, se filtrează, se dizolvă reziduul în puţin acid clorhidric şi se adaugă la soluţia principală de rocă.

DETERMINAREA HAFNIULUI

Aşa cum s-a arătat mai înainte (v. tabelul 47), hafniul este prezent în roci în cantităţi mai mici decît zirconiul; de notat însă că şi alte elemente din componenţa rocilor se prezintă în conţinuturi tot aşa de reduse, dar pot fi determinate prin metode fotometrice. Metodele chimice, între care şi spectrofotometria, nu au dat rezultate la determinarea hafniului din roci silicatice. De aceea pentru determinarea acestui element din roci se folosesc alte metode: spectrografia de emisie [10], spectrografia cu radiaţii X [7] şi analiza prin activarea neutronilor [12—14].

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Oxford University Press, London, p. 423, 1958.
2. DEGENHARDT H., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1957) **11**, 279.
3. TUREKIAN K K. and WEDEPOHL W. H., *Bull. Geol. Soc. Amer.* (1961) **72**, 175.
4. CHAO E. C. T. and FLEISCHER M., *Rept. Int. Geol. Congr. XXI Session* **1**, p. 106, 1960.
5. BENNETT W. H. and PICKUP R., *Colon. Geol. Min. Res.* (1952) **3**, 171.
6. TSERKOVNITSKAYA I. A. and BOROVAYA N. S., *Vestn. Leningr. Univ.* (1962) No. 16, *Ser. Fiz. i. Khim.* (3) 148.
7. TUZOVA A. M. and NEMODRUK A. M., *Zhur. Anal. Khim.* (1958) **13**, 674.
8. BABKO A. K. and VASILENKO V. T., *Zavod. Lab.* (1961) **27**, 640.
9. GORYUSHINA V. G. and ROMANOV E. V., *Zavod. Lab.* (1960) **26**, 415.
10. CULKIN F. and RILEY J. P., *Anal. Chim. Acta* (1965) **32**, 197.
11. CHENG K. L., *Talanta* (1959) **2**, 61.
12. SETSER J. L. and EHMANN W. D., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1964) **28**, 769.
13. BUTLER J. R. and THOMPSON A. J., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1965) **29**, 167.
14. MORRIS D. F. C. and SLATER D. N., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1963) **27**, 285

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE SUPLIMENTARE

ALUMINIU

Complexometric titration of aluminium and zirconium in siliceous materials after alkali fusion of samples, Su, Yao-Sin, Strzegowski W. R., Kacyon A. R. and Lichtenstein I. E., *Anal. Chim. Acta* (1976) **81**, 167.

Complexometric determination of alumina in silicate rocks and glass by automated spectrophotometric titration, Abramov V. V., Chesnokova S. M., Svistunova G. P. Andreev P. A. and Nesterova V. I., *Zhur. analit. Khim.* (1976) **31**, 183.

ARGINT ȘI AUR

Atomic-absorption determination of silver after its extraction with triphenylphosphine, Fishkova N. L. and Petrukhin O. M., *Zhur. Analit. Khim.* (1973) **28**, 645.

Determination of silver in rocks and minerals by atomic-absorption spectrophotometry, Chowdhury A. N., Das A. K. and Das T. N., *Z. Analyt. Chem.* (1974) **269**, 284.

Determination of micro amounts of silver in standard silicates by atomic-absorption spectrometry with use of a carbon-tube atomiser, Terashima S., *Japan Analyst* (1976) **25**, 279.

Determination of gold in geological samples at parts-per-milliard (10^9) levels by flameless atomic-absorption spectroscopy, Sighinolfi G. P. and Santos A. M., *Mikrochim Acta* (1976) *II*, 33.

ARSENIU

Atomic-absorption analysis for micro amounts of arsenic and antimony in silicates by means of generation of arsine and stibine. Terashima S., *Japan Analyst* (1974) **23**, 1331.

Determination of arsenic in rocks, sediments and minerals by arsine generation and atomic absorption spectrometry. Terashima S., *Anal. Chim. Acta* (1976) **86**, 43.

BARIU

Determination of barium in calcium carbonate rocks by carbon furnace atomic-emission spectrometry, Hutton R. C., Ottaway J. M., Rains T. C. and Epstein M. S., *Analyst* (1977) **102**, 429.

The determination of trace amounts of copper, vanadium, chromium, nickel, cobalt and barium in silicate rocks using atomic absorption spectrometry, Warren J. and Carter D., *Canad. J. Spectrosc.* (1975) **20**, 1.

Interference effects in the determination of barium in silicates by flame atomic-absorption spectrophotometry, Cioni R., Mazzucotelli A. and Ottonello G., *Analyst* (1976) **101**, 956.

Matrix effects in the flameless atomic absorption determination of trace amounts of barium in silicates, Cioni R., Ottonello G. and Mazzucotelli A., *Anal. Chim. Acta* (1976) **82**, 415.

Determination of trace amounts of barium in silicate rocks and minerals by ion-exchange chromatography and atomic-absorption spectrophotometry, Frache R. and Mazzucotelli A., *Talanta* (1976) **23**, 389.

BERILIU

Gravimetric and coulometric analysis of beryllium samples using 2-methyl-8-quinolinol, Bacon J. R. and Ferguson R. B., *Analyt. Chem* (1972) **44**, 2149.
Determination of trace amounts of beryllium in rocks by ion exchange chromatography and spectrophotometry, Strelow F. W. E., Bohmer R. G. and Weinert C. S., *Analyt. Chem.* (1976) **48**, 1550.
The determination of beryllium in geological and industrial materials by atomic-absorbtion spectrometry after cation-exchange separation, Korkisch I. and Sorio A., *Anal. Chim. Acta* (1976) **82**, 311.

BOR

Spectrophotometric method for the determination of boron in glasses, glazes and ceramic colours, Reed R. A., *Analyst* (1977) **102**, 821.

CADMIU

Determination of cadmium in silicate materials by flameless atomic absorption spectroscopy, Sighinolfi G. P. and Santos A. M., *Mikrochim. Acta* **1976, 477.**
The determination of cadmium in geological materials by flameless atomic absorption spectrometry, Gong H. and Suhr N., *Anal. Chim. Acta* (1976) **81, 297.**
Atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead, silver, thallium and zinc in silicate rocks by direct atomisation from the solid state, Langmyhr F. J., Stubergh J. R., Thomassen Y., Hanssen J. E. and Dolezal J., *Anal. Chim. Acta* (1974) **71**, 35.

CALCIU

Determination of calcium and magnesium in carbonate rocks and glass by automated spectrophotometric titration, Abramov V. V., Chesnokova S. M. and Andreev P. A., *Zhur. Analit. Khim.* (1975) **30**, 2255.

CARBON

Rapid estimation of organic carbon in silty lake sediments, Lynch J. J., Garrett R. G. and Jonasson I. R., *J. geochem. Explor.* (1973) **2**, 171.
Determination of carbonate and organic matter in calcarious sediments and sedimentary rocks by loss on ignition. Comparison with other methods, Dean W. E. Jr., *J. Sedim. Petrol* (1974) **44**, 242.
Titration method for the determination of organic carbon in recent sediments, Gandette H. E., Flight W. R., Toner L. and Folger D. W., *J. sedim. Petrol* (1974) **44**, 249.
Optimisation of the determination of organic carbon in sediments, Cauwet G., *Chem. Geol.* (1975) **16**, 59.
Determination of carbon in materials containing high concentrations of sulphur, Corbett J. A. and Mizon K. J., *Chem. Geol.* (1976) **17**, 155.

CLOR, BROM ȘI IOD

Ion-selective electrode determination of iodine in rocks and soils, Ficklin W. H., *J. Res. U.S. Geol. Surv.* (1975) **3**, 753.

COBALT

Diamina (pyridylazo) benzenes as reagents for cobalt. Spectrophotometric determination of cobalt in silicates and meteorites, Kiss E., *Anal. Chim. Acta* (1973) **66**, 385.
Selective spectrophotometric determination of cobalt in silicates and meteorites, Kiss E., *Anal. Chim. Acta.* (1975) **77**, 320.

CROM

The determination of trace amounts of copper, vanadium, chromium, nickel, cobalt and barium silicate rocks using atomic absorption spectrometry, Warren J. and Carter D., *Canad. J. Spectrosc.* (1975) **20**, 1.

Determination of cobalt, chromium, copper, molybdenum, nickel and vanadium in carbonate rocks with the HGA-70 graphite furnace, Schweizer V. B., *Atom. Absorpt. Newsl.* (1975) **14**, 137.

CUPRU

The atomic-absorption determination of copper, iron and zinc in silicate rocks after separation on chloride-form Dowex 1-X8 or Amberlite CG 400-I ion exchanger, Koester H. M., *Neues Jb. Miner. Abh.* (1973) **119**, 145.

Trace-metal analysis of rocks by flameless atomic-absorption spectrometry with a metal micro-tube atomiser, Ohta K. and Suzuki M., *Talanta* (1975) **22**, 465.

Atomic-absorption spectrometric determination of copper, zinc and lead in geological materials, Sanzolone R. F. and Chao T. T., *Anal. chim. Acta* (1976) **86**, 163

Determination of cobalt, chromium, copper, molybdenum, nickel and vanadium in carbonate rocks with the HGA-70 graphite furnace, Schweizer V. B., *Atom Absorp. Newsl.* (1975) **14**, 137.

FLUOR

Decomposition of inorganic fluorine-containing samples, Shiraishi N., Hisayuki T. and Kodama K., *Japan Analyst* (1974) **23**, 453.

GALIU ȘI INDIU

Atomic-adsorption spectrometric determination of gallium and indium in inorganic materials by direct atomisation from the solid state in a graphite furnace, Langmyhr F. J. and Rasmussen S., *Anal. chim. Acta* (1974) **72**, 79.

MAGNEZIU

Spectrophotometric determination of magnesium in igneous rocks with xylidyl blue II, Yoshida S., Yoshida M. and Iwasaki I., *Japan Analyst* (1974) **23**, 1232.

Spectrophotometric determination of magnesium with Eriochrome cyanine R in analysis of cilicates, Elenkova N. G. and Popova E. S., *Talanta* (1976) **23**, 467.

MANGAN

Extraction-photometric determination of manganese in the presence of high contents of copper, iron and uranium in ores, minerals and rocks, Adam J., *Hutn. Listy* (1973) **28**, 592.

Analysis of silicate materials rich in manganese, Piryutko M. M. and Mironovich V. Ya., *Zavod. Lab.* (1975) **41**, 395.

MERCUR

Determination of mercury in geological materials by flameless atomic-absorption spectrometry, Huffman C. Jr., Rahill R. L., Shaw Van E. and Norton D. R., *Prof. Pap. U.S. Geol. Surv.* (1972) 800-C, 203.

Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in geochemical surveys. 12, Mercury in ores, rocks, soils, sediments and water, Jonasson I. R., Lynch J. J. and Trip L. J., *Pap. Geol. Surv. Canad.* (1973) 73-21.

Determination of mercury in water, rocks, coal and petroleum with flameless atomic absorption spectrophotometry, Heinrichs H., *Z. Analyt. Chem.* (1975) **273**, 197.

Determination of trace amounts of mercury in rock samples, Corte G. L. and Dubois L., *Mikrochim. Acta* (1975) **1**, 69.

Determination of mercury in sediments by the automated cold-vapour atomic absorption technique after digestion, Agemian H. and Chan A. S. Y., *Anal. Chim. Acta* (1975) **75**, 297.

Determination of total mercury at the parts-per-billion level in soils, ores and organic materials, Wimberley J. W., *Anal. Chim. Acta* (1975) **76**, 337.

Determination of total mercury in soils and sediments, Floyd M. and Sommers L. E., *J. Environ. Qual.* (1975) **4**, 323.

Improved digestion method for extraction of mercury from environmetal samples, Agemian H. and Chau A. S. Y., *Analyst* (1976) **101**, 91.

Rapid thermal-decomposition technique for the atomic-absorption determination of mercury in rocks, soils and sediments, Nicholson R. A., *Analyst* (1977) **102**, 399.

METALE ALCALINE

The determination of trace elements in silicate rocks by atomic-absorption spectrophotometry, (lithium) Chowdhury A N. and Das A. K., *Z. Analyt. Chem.* (1972) **261**, 126.
Ultra-micro determination of traces of lithium by flame spectrophotometry, Shapkina Yu. S. and Prodnikor E. D., *Zhur analit. Khim.* (1974) 29, 863.
Determination of lithium in silicate rocks and minerals using a simple flame photometer. Khan S. A. and Stone M., *Revue roum. Chim.* (1974) **19**, 1669.
Iron screw-rod powder technique using flame for direct atomic absorption determination of rare alkali elements (lithium, rubidium, caesium) in silicate rock samples, Govindaraju K., *Analysis* (1975) **3**, 164.
Flame-photometric ultra-micro determination of traces of rubidium and caesium, Shapkina Yu. S. and Prudnikov E. D., *Zhur. analit. Khim.* (1975) **30**, 906.
Inter-laboratory study of potassium determination in rocks and minerals, Rice T. D., *Talanta* (1976) **23**, 359.
Chemical interference in atomic-absorption spectrometric analysis of silicates in the fluoboric-boric acids matrix, Lee R. W. and Guven N., *Chem. Geol.* (1975) **16**, 53.

MOLYBDEN ŞI WOLFRAM

Determination of molybdenum in geological materials by atomic absorption spectrophotometry, Sutcliffe P., *Analyst* (1976) **101**, 949.
Extraction-spectrophotometric method for the determination of tungsten in geological materials, Cogger N., *Anal. Chim. Acta* (1976) **84**, 143.

NIOBIU

Spectrophotometric determination of niobium in rocks, Greenland L. P. and Campbell E. Y., *J. Res. U.S. Geol. Surv.* (1974) **2**, 353.
Extraction-photometric determination of niobium in rocks, Nazarenko V. A., Yagnyatinskaya G. Ya. and Autonovitch V. P., *Zhur. Analit. Khim.* (1974) **29**, 1977.
Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of trace amounts of niobium in silicate rocks, Mazzucotelli A., Frache R., Dadone A. and Baffi F., *Analyst* (1977) **102**, 825.

PLUMB

Atomic-absorption determination of lead in geological materials, Korkisch J. and Gross H., *Talanta* (1974) **21**, 1025.
Determination of lead in carbonate rocks by atomic-absorption spectrometry with carbon-furnace atomisation, Campbell W. C. and Ottaway J. M. *Trans. Inst. Min. Metall. B.* (1974) **83**, 68.
Determination of lead in carbonate rocks by carbon-furnace atomic-absorption spectrometry after dissolution in nitric acid, Campbell W. C. and Ottaway J. M., *Talanta* (1975) **22**, 729.
Atomic-absorption spectrometric determination of copper, zinc and lead in geological materials, Sazolove R. F. and Chao T. T., *Anal. chim. Acta* (1976) **86**, 103.

STANIU

Determination of small amounts of tin in silicate rocks, De Nittis G., *Rass. Chim.* (1973) **25**, 390.
Photometric determination of tin in ores, rocks and alloys with catechol violet after extraction with N-phenylbenzohydroxamic acid, Koeva M., Mareva S. and Iordanov N., *Anal. Chim. Acta* (1975) **75**, 464.
Determination of trace amounts of tin in geological materials by atomic absorption spectrometry, Welsch E. P. and Chao T. T., *Anal. Chim. Actat* (1976) **82**, 337.
Micro-determination of tin in silicates by atomic-absorption spectrophotometry with an argon-hydrogen flame, Terashima S., *Japan Analyst* (1975) **24**, 319.

Extraction-spectrophotometric determination of tin in rocks by using 3,5-dinitrocatechol and basic dyes, Nazarenko V. A., Vinarova L. I. and Lebedeva **N.** V., *Zhur. Analit. Khim.* (1975) **30**, 617.

Determination of tin in sediments by atomic-absorption spectrophotometry, Guimont **J.**, Bouchard A. and Pichette M., *Talanta* **(1976) 23**, 62.

STIBIU

Atomic absorption determination of antimony in geologic materials, McHugh J. B. and Welsch E. P., *Bull. U.S. Geol. Surv.* (1975) 1408, 5.

Determination of trace amounts of antimony in geological materials by atomic-absorption spectrometry, Welsch E. P. and Chao T. T., *Anal. Chim. Acta* (1975) **76**, 65.

Atomic-absorption analysis for micro amounts of arsenic and antimony in silicates by means of generation of arsine and stibine, Terashima S., *Japan Analyst* (1974) **23,** 1331.

SCANDIU, YTRIU ȘI LANTANIDE RARE

Extraction-spectrophotometric determination of traces of scandium in rocks, Bakhmatova T. K., Dedkov Yu. M. and Ershova V. A., *Zhur. Analit. Khim.* (1976) **31**, 292.

Determination of trace amounts of cerium in silicate rocks based upon its candoluminescence in a calcium oxide based matrix, Belcher R., Nasser T. A. K., Polo-Diez L. and Townshend A., *Analyst* (1975) **102**, 391.

Spectrophotometric determination of rare earths in various rock types, Voldet P. and Haerdi W., *Anal. Chim. Acta* (1974) **72**, 111.

Atomic-absorption spectrometry of the lanthanoids in minerals and ores, Ooghe W. and Verbeek **F.**, *Anal. Chim. Acta* (1974) **73**, 87.

Determination of lanthanoids and yttrium in rocks and minerals by atomic-absorption and flame emission spectrometry, Sen Gupta J. G., *Talanta* (1976) **23**, 343.

Photometric determination of total lanthanoids after extraction separation, Musil J. and Dolezal J., *Anal. Chim. Acta* (1976) **87**, 239.

SELENIU ȘI TELUR

Determination of selenium in rocks, soils and plants, Koljonen T., *Acta. Chem. Fenn.* (1973) 48, 133.

Spectrofluorimetric procedure using nephthalene-2, 3-diamine for determining selenium in rocks, Schnepfe M., *J. Res. U.S. Geol. Surv.* (1974) **2**, 631.

Trace-metal analysis of rocks by flameless atomic-absorption spectrometry with a metal microtube atomiser, Ohta K. and Suzuki M., *Talanta* (1975) **22, 465.**

Determination of sub-microgram amounts of selenium in rocks by atomic-absorption spectroscopy, Lavrakas V, Barry E. and Golembeski T. J., *Talanta* (1975) **22**, 547.

Analysis for tellurium in rocks to 5 ppb, Watterson J. R. and Neuerburg G. J., *J. Res. U.S. Geol. Surv.* (1975) **3**, 191.

Sensitive and rapid method for determination of trace amounts of selenium in geological materials, Crenshaw G. L. and Lakin H. W., *J. Res. U.S. Geol. Surv.* (1974) **2**, 483.

Rapid determination of nanogram amounts of tellurium in silicate rocks, Greenland L.P. and Campbell E. Y., *Anal. Chim. Acta* (1976) **87**, 323.

SILICIU

Effect of fluorine content on the determination of silica in quartzose rocks, Harmer W. C. E., *Mineral Mag.* (1973) **39**, 112.

Use of flame procedures in metallurgical analysis. I. Determination of silicon in sulphide and silicate minerals, Guest R. J. and Macpherson D. R., *Anal. Chim. Acta* **(1974) 71**, 233.

Precise determination of silicon in fluoroborate solutions by atomic-absorption spectrophotometry, Gill R. C. O. and Kronberg B. I., *Atom. Absorp. Newsl.* (1975) **14**, 157.

SULF

Rapid determination of sulphur in rocks, Shapiro L., *J. Res. U.S. Geol. Surv.* (1973) **1**, 81.

Method for the determination of total sulphur in silicate rocks, Murphy J. M. and Seargeant G. A., *Analyst* (1974) **99**, 515.

Combustion method for the determination of total sulphur in igneous rocks, Arikawa Y., Ozawa T. and Iwasaki I., *Japan Analyst* (1975) **24**, 497.

TALIU

Atomic-absorption spectroscopic determination of parts-per-billion amounts of thallium in silicate rocks, Fratta M., *Canad. J. Spectrosc.* (1974) **19**, 33.

Atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead, silver, thallium and zinc in silicate rocks by direct atomisation from the solid state, Langmyhr F. J., Stubergh J. R., Thomassen Y., Hanssen J. E. and Dolezal J., *Anal, Chim. Acta* (1974) **71**, 35.

Spectrofluorimetric determination of thallium in silicate rocks with Rhodamine B in the presence of aluminium chloride, Schnepfe M. M., *Anal. Chim. Acta* (1975) **79**, 101.

THORIU

Anion-exchange separation and spectrophotometric determination of thorium in geological samples, Korkisch J. and Dimitriadis D. *Talanta* (1973) **20**, 1 199.

Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of zirconium, thorium and uranium in silicate rocks with Arsenazo III, Kiriyama T. and Kuroda R., *Anal. Chim. Acta* (1974) **71**, 375.

TITANIU

Use of tiron in microchemical analysis of minerals, French W. J. and Adams S. J., *Analyst* (1974) **99**, 551.

Interferences in the determination of titanium in silicate rocks and minerals by flame atomic-absorption spectrophotometry, Walsh J. N., *Analyst* (1977) **102**, 972.

URANIU

Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of zirconium, thorium and uranium in silicate rocks with arsenazo III, Kiriyama T. and Kuroda R., *Anal, Chim. Acta* (1974) **71**, 375.

VANADIU

Atomic-absorption analysis for beryllium and vanadium in rocks, Terashima S., *Japan Analyst* (1973) **22**, 1317.

The determination of trace amounts of copper, vanadium, chromium, nickel, cobalt and barium in silicate rocks using atomic absorption spectrometry, Warren J. and Carter D., *Canad. J. Spectrosc.* (1975) **20**, 1.

Spectrophotometric determination of vanadium in rutile and in mafic igneous rocks, Marinenko J. and Mei L., *J. Res. U.S. Geol. Surv.* (1974) **2**, 701.

Selective spectrophotometric determination of vanadium in silicates with a new pyridylazophenol in the presence of hydrogen peroxide, Kiss E., *Anal, Chim. Acta* (1975) **77**, 205.

Accurate determination of vanadium in rocks by ion-exchange chromatography-spectrophotometry, Strelow F. W. E. and Victor A. H., *J.S. Afr. Chem. Inst.* (1975) **28**, 272.

ZINC

Atomic-absorption spectrometric determination of copper, zinc and lead in geological materials, Sanzolone R. F. and Chao T. T., *Anal. Chim. Acta* (1976) **86**, 163.

ZIRCONIU

Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of zirconium, thorium and uranium in silicate rocks with arsenazo III, Kiriyama T. and Kuroda R., *Anal. Chim. Acta* (1974) **71**, 375.

Complexímetric titration of aluminium and zirconium in siliceous materials after alkali fusion of samples, Su Yao-Sin, Strzegowski W. R., Kacyon A. R. and Lichtenstein I. E., *Anal. Chim. Acta* (1976) **81**, 167.

Redactor: ing. CECILIA SIMION
Tehnoredactor: ELLY GORUN
Coperta seriei: THEODORA DOXAN

Bun de tipar: 11. 01. 1983; Coli tipo: 31,5
C.Z.: 550,84

Tiparul executat la I. P. Crişara, Oradea,
str. Moscovei. Com. 368



Lei 42



Editura tehnică